

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra materiálového inženýrství



Diplomová práce

Srovnání výkovků z oceli S355 z pohledu odolnosti vůči vodíkové křehkosti

Comparison of forgings made of S355 steel from the viewpoint of hydrogen embrittlement

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Stanislav Galatík**
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály
Téma: Srovnání výkovků z oceli S355 z pohledu odolnosti vůči vodíkové
křehkosti
Comparison of forgings made of S355 steel from the viewpoint of
hydrogen embrittlement
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Teoretická část: 2.1. Vodík v ocelích: pronikání vodíku do ocelí; vodíkové pasti; mechanismy vodíkové křehkosti; vliv metalurgických faktorů na vodíkovou křehkost ocelí; 2.2. Segregační procesy v ocelích
3. Experimentální část: 3.1. Popis materiálu; 3.2. Hodnocení odolnosti výkovků vůči vodíkové křehkosti podle NACE TM 0284; 3.3. Hodnocení odolnosti výkovků vůči vodíkové křehkosti pomocí tahových zkoušek
4. Závěry a doporučení

Seznam doporučené odborné literatury:

GANGLOFF, R. P., SOMERDAY, B. P.: *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies, Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2012, 840 s. ISBN 978-1-84569-677-1.
SOJKA, J.: *Odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti*. VŠB-TU Ostrava, 2008, 108s. ISBN 978-80-248-1648-7.

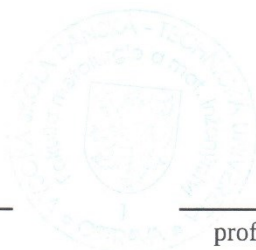
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Dr. Ing. Jaroslav Sojka**

Datum zadání: 30.11.2017

Datum odevzdání: 09.05.2018

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

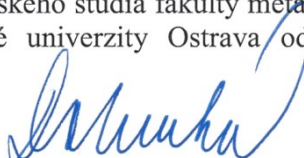
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 30.4.2018

Stanislav Galatik
podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá srovnáním tří taveb výkovků z oceli S355 typu deska z pohledu odolnosti vůči vodíkové křehkosti. Cílem řešení této práce bylo zjistit u tavby E64225 důvod rozvoje vodíkové křehkosti v průběhu výroby výkovku. Tato tavba byla porovnávána s dalšími dvěma výkovky z oceli shodné jakosti, ale u každé tavby byl určitý rozdíl v technologickém postupu výroby oceli, kování a tepelném zpracování. Pro posouzení náchylnosti jednotlivých taveb oceli k vodíkové křehkosti bylo využito metody testů odolnosti vůči vodíkem indukovanému praskání, při kterých lze stanovit kvantitativní parametry odolnosti vůči vodíkové křehkosti. Výhodou tohoto typu zkoušek je vyvolání zcela shodného typu trhlin, jaký je pozorován při výrobě. Druhou metodou zkoušení bylo využito tahových zkoušek na předem vodíkováných vzorcích. U všech taveb byla po výše uvedených testech provedena podrobná mikrostrukturní analýza.

Klíčová slova: vodíková křehkost; výkovek; mechanické vlastnosti; segregace.

Abstract

This diploma thesis deals with the comparison of three heats made of S355 steel forgings in terms of resistance to hydrogen embrittlement. The aim of this work was to find out the reason for the development of hydrogen embrittlement in the heat E64225. This heat was compared with two other heats of the same quality, but there were some differences in the steel production and heat treatment process for each heat. In order to assess the susceptibility of individual steel heats to hydrogen embrittlement, the resistance to hydrogen induced cracking was tested in which quantitative parameters of resistance to hydrogen embrittlement can be determined. The advantage of this type of test is to produce exactly the same type of cracks as observed in production. The second method of testing represented tensile tests on pre-hydrogenated samples. Detailed structure and fractographic analysis was performed after tests in all heats.

Key words: hydrogen embrittlement; forging; mechanical properties; segregation.

Poděkování:

Touto cestou bych velmi rád poděkoval prof. Dr. Ing. Jaroslavu Sojkovi za jeho ochotu, vzorný, obětavý a profesionální přístup spojený s vedením této diplomové práce.

Tato diplomová práce vznikla za přispění projektů Studentské grantové soutěže „SP2018/70 Studium souvislostí mezi technologií výroby a zpracováním pokročilých materiálů, jejich strukturními parametry a užitnými vlastnostmi“ a „SP2018/60 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Obsah

Abstrakt	6
Abstract.....	6
Obsah	8
1. Úvod.....	1
2. Teoretická část.....	2
2.1. Vodíková křehkost.....	2
2.2. Vodík v ocelích.....	2
2.3. Pronikání vodíku v oceli	2
2.3.1. Pronikání vodíku do ocelí v plynném prostředí	2
2.3.2. Pronikání vodíku do oceli v kapalném prostředí.....	3
2.3.3. Difúze vodíku v oceli	3
2.3.4. Permeace vodíku	4
2.4. Vodíkové pasti	4
2.5. Teorie vodíkové křehkosti	10
2.5.1. Teorie vnitřního pnutí.....	10
2.5.2. Teorie povrchově aktivních účinků vodíků.....	11
2.5.3. Dekohezí teorie	11
2.5.4. Teorie kritické koncentrace vodíku.....	11
2.5.5. Teorie interakce vodík – plastická deformace.....	14
2.6. Vliv metalurgických faktorů na vodíkovou křehkost ocelí.....	17
2.6.1. Vliv chemického složení ocelí na vodíkovou křehkost.....	18
2.6.2. Vliv pevnostní úrovně ocelí na vodíkovou křehkost.....	19
2.6.3. Vliv mikrostruktury ocelí na vodíkovou křehkost	20
2.6.3.1. Vliv základních strukturních složek	20
2.6.3.2. Vliv nekovových vměstků	20
2.6.3.3. Vliv částic sekundárních fází.....	22

2.6.3.4.	Vliv stavu hranic zrn.....	23
2.7.	Shrnutí.....	23
2.8.	Vznik vodíkových trhlin	23
2.9.	Mechanismus působení vodíku na čele trhliny	24
3.	Experimentální část	26
3.1.	Popis oceli S355J2G3	26
3.2.	Popis postupu výroby Tavby E64225	26
3.2.1.	Kovárna	27
3.2.2.	Kalírna	27
3.2.3.	Odběr vzorku pro experimentální účely	27
3.3.	Popis postupu výroby Tavby E64472	28
3.3.1.	Kovárna	29
3.3.2.	Kalírna	29
3.3.3.	Odběr vzorku pro experimentální účely	30
3.4.	Popis postupu výroby Tavby E64380	30
3.4.1.	Kovárna	31
3.4.2.	Kalírna	31
3.4.3.	Odběr vzorku pro experimentální účely	32
3.5.	Hodnocení náchylnosti k vodíkové křehkosti	33
3.6.	Test odolnosti vůči HIC v prostředí sulfanu	33
3.7.	Výsledky experimentálních prací	33
3.8.	Testy odolnosti vůči vodíkové křehkosti dle NACE TM 0284	35
3.9.	Závěry plynoucí z testů odolnosti ocelí vůči HIC	39
3.10.	Testy náchylnosti k vodíkové křehkosti pomocí tahových zkoušek	40
3.11.	Dílní závěry z testů k vodíkové křehkosti pomocí tahových zkoušek	45
4.	Závěry a doporučení.....	46
5.	Použitá literatura.....	47

1. Úvod

V dnešní době se stále více uplatňuje jako konstrukční materiál ocel z důvodu její relativně snadné výroby a zpracovatelnosti. S postupem času stoupají požadavky na její mechanické vlastnosti a tím i požadavek na její bezpečnost. Nedílnou součástí těchto požadavků je i eliminace možnosti neočekávaného porušení strojních dílů, součástí, konstrukcí nebo jiných částí. Jedním z problémů, které se mohou vyskytnout, je degradace ocelí vlivem působení vodíku. S problémem degradace oceli vlivem vodíku se můžeme setkat kdekoli kolem nás, což je důvodem, proč se touto problematikou začali vědci již před 130 lety. Od té doby se objevila celá řada přístupů a teorií, které se snažily problematiku vodíku v oceli vyřešit. Moderní poznatky vedly ke zjištění, že kritické obsahy vodíku jsou příčinou velké části lomů, které se mohou nastat i v relativně málo agresivním prostředí. Příčinou zvýšeného obsahu vodíku v oceli může být, i při uplatnění procesů mimopecního zpracování oceli, pronikání vodíku do oceli při jejím odlévání, zvláště při nedostatečné ochraně inertním plynem.

Tato práce se zabývá problematikou vzniku trhlin zapříčiněných nahromaděním vodíku uvnitř materiálu. Tyto trhliny ve fázi výroby materiálu nebyly detekovány a k porušení došlo až několik týdnů poté. Nebezpečí plynoucí z tohoto děje je extrémně vysoké a může vést k deziluzi o jakosti materiálu. V důsledku nezjištění porušení tohoto materiálu mohou nastat výrazné škody na zdraví či majetku. Ani v tomto století nebyl zcela vysvětlen problém působení vodíku na kovové součásti, i když již byla zpracována celá řada studií a teorií.

2. Teoretická část

2.1. Vodíková křehkost

Křehnutí kovu v důsledku působení atomů vodíku bylo známo už v druhé polovině devatenáctého století. Postupem času degradační účinky vodíku byly prokázány i u jiných kovových materiálů než ocelí. K selhání způsobenému vodíkovou křehkostí dochází často se zpožděním. Porušení nevzniká bezprostředně po zhotovení součásti či dílu, ale o řadu hodin, dnů i týdnů později. Ve většině případů se projevuje, až když jsou výrobky už dodány odběratelům. Velké nebezpečí této degradace tedy spočívá v nemožnosti odhalit vznik vodíkových trhlin při mezioperačních kontrolách.

2.2. Vodík v ocelích

Podrobnějšímu rozboru jednotlivých projevů degradace ocelí vlivem vodíku ve stručnosti předcházejí údaje, které chování vodíku v ocelích charakterizují. Jedná se o způsob vnikání vodíku do ocelí, dále o jeho rozpustnost v ocelích, mechanismy difúze a hodnoty difúzního koeficientu. V této souvislosti je zvláštní pozornost věnována metodě elektrochemické permeace vodíku, která je hlavní metodou, pomocí níž se koeficient difúze vodíku stanovuje. [1]

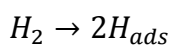
2.3. Pronikání vodíku v oceli

Pronikání vodíku do oceli se rozlišují dva druhy, které závisí na povaze okolního prostředí, a to: pronikání vodíku do oceli v plynném prostředí a pronikání vodíku v prostředí kapalném, respektive v takovém prostředí, kde se mohou uplatnit elektrochemické reakce.

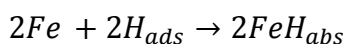
2.3.1. Pronikání vodíku do ocelí v plynném prostředí

Pouze v atomárním stavu může do ocelí proniknout vodík, a to za předpokladu pro proniknutí vodíku do oceli. Jeho absorpci předchází disociace molekul na povrchu materiálu.

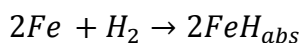
Příslušné reakce lze zapsat:



a



kde H_{abs} znamená atom vodíku absorbovaný na povrchu oceli a FeH_{abs} udává vodík, který pronikl do oceli. Reakce, z níž není zřejmý mezistupeň adsorpce, je následující.



V případě ocelí je uvedená reakce endotermická, tudíž rozpustnost vodíku v oceli vzrůstá se zvyšující se teplotou.

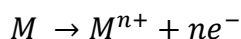
Vodík, který proniknul již do oceli, pak se dá předpokládat, že je přítomen především ve formě protonů v intersticiálních polohách krystalové mřížky, přičemž dochází k výrazné elektrické interakci protonů a mraku vodivostních elektronů kovu. Přítomnost vodíku ve formě atomů i molekul se nedá vyloučit, a to především tehdy jsou-li v oceli dutiny o dostatečném objemu, kde může dojít k rekombinaci atomů vodíku. [2,3]

Pokud jde o souvislost mezi velikostí intersticiálních dutin v mřížce železa α , respektive železa γ a prostorem, který potřebuje vodík ve formě atomu nebo protonu, je možné v literatuře najít rozdílné číselné údaje. Přetrvává však shoda v tom, že i vodík ve formě protonů vyvolává jistou mřížkovou dilataci.

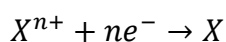
2.3.2. Pronikání vodíku do oceli v kapalném prostředí

Pronikání vodíku do oceli v kapalném prostředí má z praktického hlediska mnohem větší dopad, i když označení v *kapalném* prostředí je nepřesné, protože se může jednat i o prostředí plynná, která mají jistý podíl vlhkosti. Přesněji se dá říci, že k tomuto případu pronikání vodíku do oceli jsou náchylné oceli tlakových zařízení, kde se mohou uplatnit procesy elektrochemické koroze.

Procesy elektrochemické koroze lze zjednodušeně zapsat rovnicí:



a



kde M představuje kov a X určitou součást prostředí, která může být redukována.

2.3.3. Difúze vodíku v oceli

Rozpuštěný vodík v oceli je přítomen v intersticiálních polohách (částice nacházející se mimo pravidelný bod krystalové mřížky). V bezdefektní mřížce difúze vodíku odpovídá klasickým zákonitostem intersticiální difúze a lze na ni aplikovat Fickovy zákony. Jako u ostatních intersticiálních atomů v ocelích, platí i pro vodík, že je jeho difúze snadnější v kubické prostorově centrované mřížce, železa α , než v plošně centrované mřížce železa γ . V mřížce kubické prostorově centrované, oproti jiným intersticiálům, jako například dusíku nebo uhlíku,

je pohyblivost vodíku mnohem vyšší a vodík může i při normální teplotě v krátkých časech (a to i v sekundách) difundovat i na vzdálenost několika milimetrů.

Hodnoty koeficientu difúze vodíku v oceli se značně liší. Pro technicky čisté železo při normální teplotě lze najít hodnoty koeficientu difúze vodíku v rozmezí přibližně $5 \cdot 10^{-6}$ až $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pro feritické oceli pak hodnoty od 10^{-6} do $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. U austenitických ocelí je koeficient difúze vodíku při normální teplotě o několik řádů nižší, tyto hodnoty se pohybují mezi 10^{-12} až $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pro teplotní závislosti koeficientu difúze vodíku v železe α a γ uvádí A. M. Brass následující vztahy:

$$D_{Fe\alpha} = 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{7950}{RT}\right)$$

$$D_{Fe\gamma} = 4,3^{-3} \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{51700}{RT}\right)$$

kde: R je universální plynová konstanta, ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T absolutní teplota, (K).

2.3.4. Permeace vodíku

Permeace vodíku zahrnuje veškeré děje spojené s průchodem vodíku tenkou kovovou membránou (diskem). Tato metoda představuje nejčastěji nástroj k určení koeficientu difúze vodíku v kovových materiálech. Permeace vodíku se rozlišuje podle charakteru prostředí, které je v kontaktu s membránou. V počátcích této metody se častěji využívala permeace v plynném prostředí, ale s postupem času získala převahu permeace v kapalných prostředích - elektrolytech. Této metodě se někdy také říká elektrochemická permeace. Metoda elektrochemické permeace vodíku byla poprvé popsán Devanathanem a Stachurskim v roce 1962 [4].

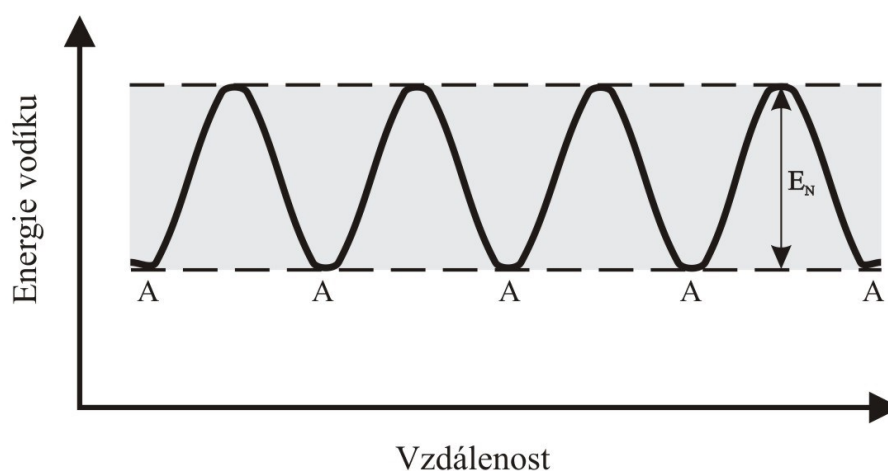
2.4. Vodíkové pasti

Vodíkové pasti jsou místa s lokálně zvýšenou koncentrací vodíku. Dá se říci, že vodík ve struktuře nebývá vyloučen rovnoměrně, koncentrace vodíku v ocelích je lokálně i řádově odlišná, lokálně je koncentrace vodíku vyšší nebo nižší než střední koncentrace. Přítomnost vodíkových pastí je úzce spojená s vodíkovou křehkostí.

Vodíkovou past je možné definovat jednak z termodynamického, jednak z kinetického hlediska. Z termodynamického hlediska je za vodíkovou past považováno takové místo ve

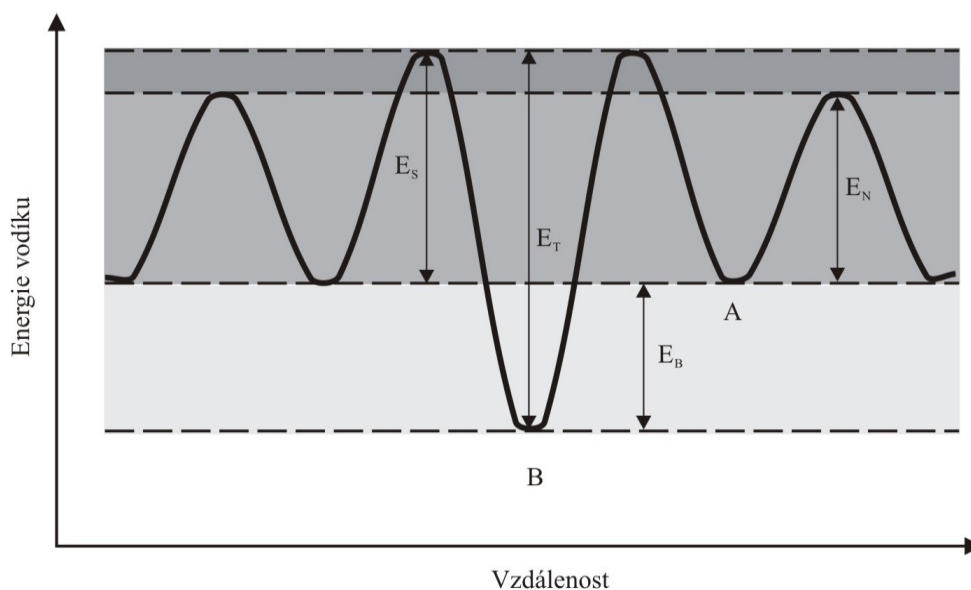
struktury materiálu, kde dojde ke snížení chemického potenciálu vodíku. Z kinetického hlediska je za vodíkovou past považováno takové místo ve struktuře, kdy pravděpodobnost přeskočení atomu vodíku ve směru intersticiální polohy \rightarrow past je vyšší než pravděpodobnost přeskočení v opačném směru. [1]

Při intersticiální difúzi vodíku je třeba uvažovat zejména elektrickou interakci mezi vodíkem a „iontovým skeletem“ kovu v uzlových bodech mřížky. Na základě toho lze protonům vodíku při jejich difúzi z jedné intersticiální polohy do druhé přisoudit periodický průběh potenciálu (energie). Příslušný potenciálový rozdíl E_N pak vlastně udává aktivační energii difúze vodíku dokonalou mřížkou. Jednorozměrný případ je schematicky znázorněn na obr. 1.



Obr. 1. Průběh potenciálu (energie) vodíku při pohybu dokonalou mřížkou bez poruch (body A představují jednotlivé intersticiální polohy)

Schematické znázornění energetické bilance bodové pasti je uvedeno na obr. 2. Jedna z běžných intersticiálních poloh je zde označena písmenem A, bodová past pak písmenem B. Vodíková past představuje potenciálovou "jámu", tedy místo, kde potenciál (energie) vodíku je nižší než v intersticiální poloze. Na vodíkovou past je tedy možné nahlížet i jako na místo, v němž dochází k lokálnímu porušení periodického potenciálu. [1;5]



Obr. 2. Schématické znázornění energie vodíku v bodové pasti a jejím okolí.

Příčemž je:

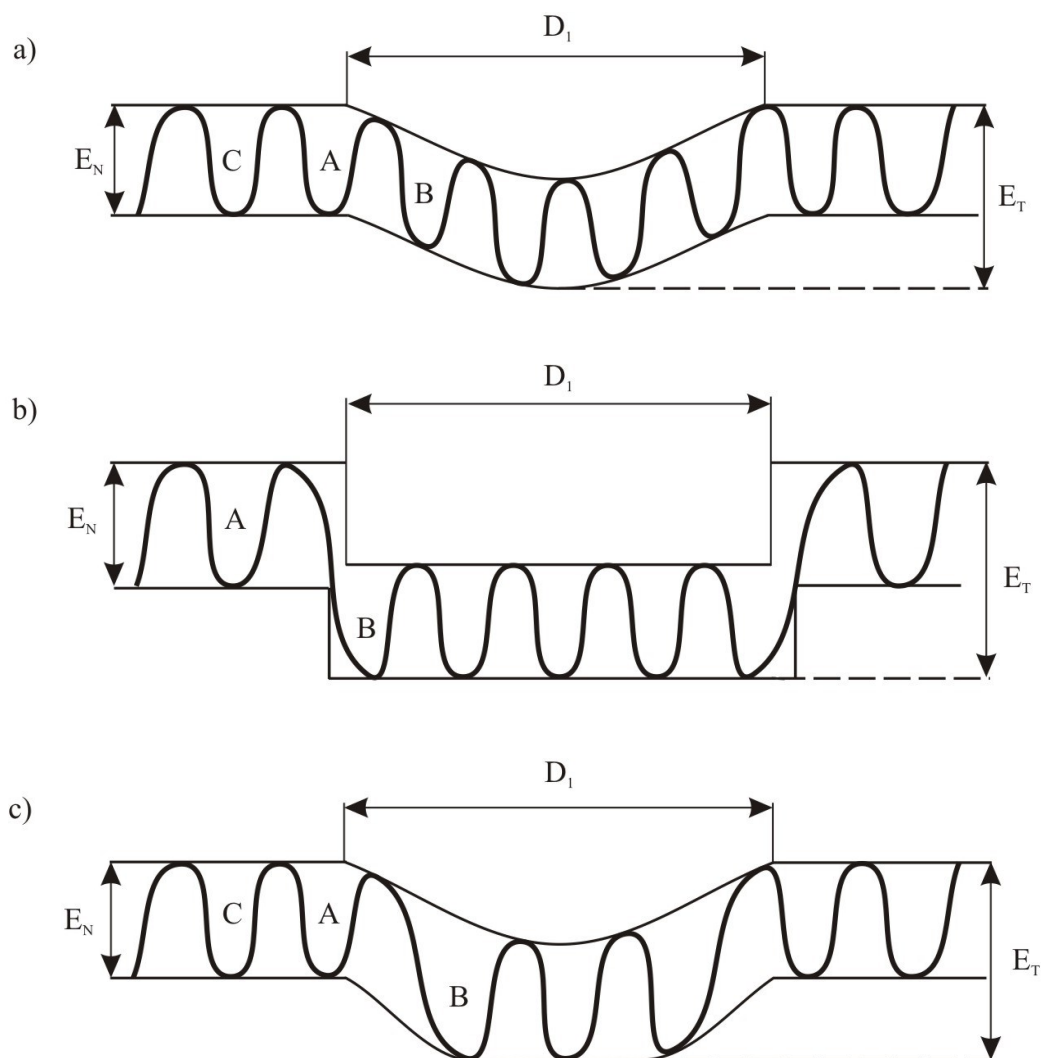
- E_B interakční energie mezi pastí a vodíkem (velmi často se objevuje i termín vazebná energie vodík - past), ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- E_N aktivační energie vodíku v normální intersticiální poloze, ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- E_T aktivační energie pasti, ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$);
- E_S „sedlová“ energie okolo pasti, ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Poslední veličina (E_S) se objevuje, byť označená jako energetická bariéra okolo pasti, jen v některých pracích. Pokud by totiž byla hodnota E_S mnohem vyšší ve srovnání s hodnotou E_N , snižovalo by to pravděpodobnost přeskoků vodíku do pasti, i když by v pasti došlo k významnému poklesu potenciálu vodíku, tzn. i kdyby byla hodnota E_B relativně vysoká.

Hlavní kritéria, na jejichž základě se rozlišují jednotlivé druhy vodíkových pastí:

- Umístění pastí - pasti vnitřní a povrchové.
- Původ pastí - elektronická interakce (elektrické pole), chemická interakce (gradient chemického potenciálu) nebo elastická interakce (pole napětí).
- Charakter pastí - pasti přitažlivé, fyzikální a smíšené.
- Interakční energie - pasti reverzibilní a ireverzibilní.
- Velikost pastí - pasti bodové, čarové, plošné a objemové.

Rozdělení pastí zavedl Pressouyre podle jejich charakteru, na pasti fyzikální, přitažlivé a smíšené [6]. Jeho rozdělení vychází z toho, zda k poklesu potenciálu vodíku dochází postupně, pak se jedná o past přitažlivou, anebo náhle, pak se jedná o past fyzikální. Kombinací obou případů vzniká past smíšená. Jako příklad přitažlivé pasti lze uvést např. pole napětí, kdy změna většinou není náhlá, jako příklad pasti fyzikální pak např. rozhraní částice sekundárních fází - matrice nebo hranice zrn. Schématické znázornění je na obr. 3. Podstatný rozdíl mezi pastí přitažlivou a fyzikální je v tom, jak je pro vodík snadné tuto past opustit. Zatímco přeskok vodíku z pasti přitažlivé do intersticiální polohy v mřížce je možný s dodáním poměrně malé energie, přeskok z pasti fyzikální je energeticky náročnější a vyžaduje dodání vyšší energie, např. zvýšením teploty.



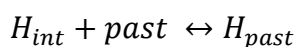
Obr. 3. Schématické znázornění a) přitažlivé, b) fyzikální, c) smíšené pasti podle Pressouyrea

[6]

Z hlediska hodnoty interakční energie mezi vodíkem a pastí se pasti velice často, pro danou teplotu, dělí na reverzibilní (vratné) a ireverzibilní (nevratné). Reverzibilní pasti jsou takové, které vodík může opustit, tzn. přeskočit zpět do intersticiální polohy v mřížce bez dodání většího množství energie. Ireverzibilní pasti jsou takové, u nichž k přeskoku vodíku z pasti do intersticiální polohy nemůže za dané teploty dojít. Toto je rozdělení jen schématické.

Většina pastí je za normální teploty považována za pasti plně nebo alespoň částečně reverzibilní. Za ireverzibilní pasti jsou za normální teploty považovány např. rozhraní částic TiC a dále především dutiny, póry i trhliny, v nichž může dojít k rekombinaci vodíku.

Přechod vodíku z intersticiální polohy v krystalové mřížce do pasti se někdy zapisuje rovnicí:



kde H_{int} znamená vodík v intersticiální poloze a H_{past} představuje vodík v pasti.

Uchycování vodíku v pasti, tj. průběhu „reakce“ podle výše zapsané rovnice zleva doprava, lze přisoudit jistou frekvenci (rychlost) f_1 , uvolňování vodíku z pasti, průběhu „reakce“ zprava doleva, pak frekvenci (rychlost) f_2 . Frekvence f_2 je považována za nenulovou pro pasti reverzibilní, u pastí ireverzibilních se předpokládá, že frekvence f_2 se blíží 0.

Mezi pastmi reverzibilními a ireverzibilními je zásadní rozdíl. V případě reverzibilních pastí existuje dynamická rovnováha mezi množstvím vodíku v pastech a množstvím vodíku v intersticiálních polohách mřížky. Lze říci, že s rostoucím obsahem vodíku v intersticiálních polohách mřížky roste i obsah vodíku v pastech (nejsou-li ještě obsazena všechna volná místa) a naopak s klesajícím obsahem vodíku v intersticiálních polohách mřížky klesá i obsah vodíku v pastech. To tedy znamená, že reverzibilní pasti mohou za určitých podmínek přijímat rostoucí obsah vodíku v materiálu a za jiných vodík v materiálu naopak uvolňovat, protože frekvence f_2 je nenulová. Příkladem těchto pastí mohou být např. dislokace. Naproti tomu pasti ireverzibilní mohou za dané teploty vodík jen přijímat, a to event. až do obsazení všech volných míst, avšak uvolňovat jej nemohou (frekvence $f_2 = 0$). Dojde-li tedy v důsledku byť jen časově omezeného působení vodíku k částečnému zaplnění ireverzibilních pastí vodíkem, zůstane zde vodík poután, i když zdroj vodíku přestane působit a koncentrace intersticiálně rozpuštěného vodíku bude nízká. [1]

Pro členění pastí z hlediska jejich velikosti je většinou uplatněn stejný přístup jako pro obecné poruchy mřížky kovových materiálů. Pasti bodové zahrnují jak substitučně, tak intersticiálně rozpuštěné atomy dalších prvků, a dále např. vakance. Čarové pasti jsou především dislokace,

plošné pasti pak představují veškerá dvourozměrná rozhraní různých částic a kovové matrice, resp. i hranice zrn. Objemové pasti představují dutiny, póry v materiálu, ale i trhliny, resp. mikrotrhliny.

V případě reverzibilních pastí se uvádí pro rovnovážný obsah (hmotnostní zlomek) vodíku v pasti nejčastěji následující vztah:

$$\frac{w}{1-c} = \frac{W_0}{1-w_0} \cdot \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right) \approx w_0 \cdot \exp\left(\frac{E_B}{RT}\right)$$

Kde:

- w je obsah vodíku (hmotnostní zlomek) v pasti určitého typu, (-)
- w₀ – obsah vodíku (hmotnostní zlomek) v intersticiálních polohách mřížky, (-)
- E_B – interakční energie vodík - past, přičemž E_B > 0, (J·mol⁻¹)
- R – univerzální plynová konstanta, (J·mol⁻¹·K⁻¹)
- T – absolutní teplota, (K).

Uvedený vztah ukazuje, že hlavními parametry, které rozhodují o obsahu vodíku v určitém druhu pasti, jsou příslušná interakční energie vodík - past a teplota.

Jedná-li se o past, která je vyvolána existencí napětí v materiálu, užívá se pro určení obsahu vodíku následujícího vztahu:

$$w = w_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma_m \cdot \bar{V}_H}{RT}\right)$$

Kde:

- w je obsah vodíku (hmotnostní zlomek) v pasti vyvolané přítomností napětí, (-)
- w₀ – obsahu vodíku (hmotnostní zlomek) v části materiálu bez napětí, (-)
- σ_m – hydrostatické tahové napětí, (Pa)
- \bar{V}_H – parciální molární objem vodíku, (m³·mol⁻¹)
- R – univerzální plynová konstanta, (J·mol⁻¹·K⁻¹)
- T – absolutní teplota, (K).

Existence vodíkových pastí je významným jevem, který výrazně ovlivňuje chování materiálů za přítomnosti vodíku. Za hlavní důsledky existence vodíkových pastí je možno považovat:

- zdánlivé zvýšení rozpustnosti vodíku ve většině materiálů;
- snížení zdánlivého koeficientu difúze vodíku;
- změnu kinetiky pronikání vodíku do materiálu, kterou nelze odvodit z klasických zákonů difúze;
- zvýšení lokální koncentrace vodíku v určitých místech materiálu, což bezprostředně souvisí s vodíkovou křehkostí, neboť to může vést ke vzniku defektů.

Z praktického hlediska lze při nutnosti zajištění odolnosti ocelí vůči vodíkové křehkosti poslední uvedený důsledek vodíkových pastí považovat za nejdůležitější.

2.5. Teorie vodíkové křehkosti

Mezi nejznámějšími teorie vodíkové křehkosti patří tyto:

- teorie vnitřních pnutí (někdy nazývaná též teorií aerostatického napětí),
- teorie povrchově aktivních účinků vodíku
- dekohezní teorie
- teorie kritické koncentrace vodíku
- teorie založené na interakci vodík - plastická deformace.

2.5.1. Teorie vnitřního pnutí

Mezi nejstarší teorií vodíkové křehkosti patří teorie vnitřních pnutí. Tato teorie předpokládá, že vodík ve formě atomů, resp. protonů původně intersticiálně rozpuštěný v kovové matici se shromažďuje v určitých potenciálních místech, kde je možná jeho rekombinace na vodík molekulární. Vznik molekul vodíku vyvolá vysoká lokalizovaná pnutí. Za potenciální místa pro rekombinaci vodíku byla nejčastěji považována rozhraní nekovových vměstků a kovové matrice, dále hranice zrn. Lokalizovaná pnutí, které vyvolává vznik molekulárního vodíku, mohou být tak vysoká, že překročí mez kluzu nebo i mez pevnosti materiálu. V posledním případě má pak za následek vznik trhlin.

Tato teorie je dodnes považována za platnou, a to ve všech případech, kdy je možno počítat se vznikem trhlin v důsledku vysokých pnutí vyvolaných rekombinací vodíku za vzniku vodíkových molekul. Uplatňuje se např. při vysvětlení vzniku trhlin vločkového charakteru ve velkých výkovech, trhlin v segregáčních pásech, resp. puchýřů. Dodnes je využívána jako základní teorie pro popis vodíkem indukovaného praskání v prostředí sulfanu. Naopak, nelze ji použít tam, kde vznik molekulárního vodíku není pravděpodobný. [1;7]

2.5.2 Teorie povrchově aktivních účinků vodíků

Předpokládá, že vodíková křehkost je vyvolána povrchově aktivním účinkem vodíku, tzn. adsorpcí vodíku na povrchu vznikající lomové plochy. Adsorpce vodíku má za následek snížení povrchové volné entalpie kovové soustavy a v důsledku toho pak i snížení lomového napětí ve smyslu Griffithova kritéria.

Proti této teorii se časem objevily některé námitky:

U většiny materiálů je i za přítomnosti vodíku pozorována před vznikem lomu plastická deformace. Při výpočtu lomového napětí je třeba uvažovat efektivní povrchovou energii γ_{ef} , která je součtem vlastní povrchové energie γ_s a plastické práce γ_p . Hodnota plastické práce γ_p může být řádově vyšší, než je vlastní povrchová energie γ_s . Vzhledem k tomu, že adsorpce vodíku na povrchu lomové plochy by neměla významněji ovlivnit hodnotu γ_p , je otázkou, zda uvedený mechanismus může uplatnit.

Jiné plyny než je vodík, jejichž adsorpce na povrchu je spojena s poklesem povrchové volné entalpie, jako např. kyslík, vodní pára, ty by měly mít podobný zkřehávající účinek. Bylo prokázáno, že tyto plyny křehkost ocelí nevyvolávají. V případě jistého podílu kyslíku obsaženém ve vodíku jako základním plynu byl prokázán pokles náchylnosti ocelí k vodíkové křehkosti.

2.5.3. Dekohezní teorie

Předpokládá se, že přítomnost rozpuštěného vodíku v oceli vede k poklesu kohezní pevnosti, což vychází z elektronové struktury tranzitivních kovů. Bere v úvahu, že vodík se vzhledem ke svému vysokému parciálnímu molárnímu objemu přednostně koncentruje před čelem existujících mikrotrhlin v materiálu, proto v tomto místě se uplatňuje tahová hydrostatická složka elastického napětí. Zde vzhledem k poklesu kohezní pevnosti může dojít k rozvoji mikrotrhlin, přitom tento proces se může postupně opakovat. To znamená, že vodík bude difundovat před nové čelo trhliny, takže v důsledku snížení kohezní pevnosti oceli v této oblasti opět dojde k jejímu určitému nárůstu. [8]

2.5.4. Teorie kritické koncentrace vodíku

V roce 1982 byla představena nová teorie vodíkové křehkosti teorie kritické koncentrace vodíku [9]. Lze ji považovat za mimořádně důležitou z inženýrského pohledu. Z jistého úhlu pohledu představuje i sloučení do té doby existujících teorií vodíkových křehkostí, i když nejvíce podobných bodů má s teorií dekohezní. Tato teorie v zásadě nerozlišuje, zda vodík se uplatní

jako molekulární, či atomární, zda je rozhodující jeho povrchově aktivní účinek nebo ne. Významně však zvýrazňuje dvě skutečnosti:

- Vodíková křehkost je, a to alespoň zpočátku, problém lokální, který je vždy spojen s přítomností potenciálních míst, defektů, vodíkových pastí v materiálu.
- Pro různé oblasti materiálu lze definovat lokální koncentrace vodíku c_H a zároveň tzv. kritické koncentrace vodíku c_K . Ty budou obecně rovněž v různých místech materiálu rozdílné. Ke vzniku trhlin za přítomnosti vodíku dojde tam, kde bude lokálně překročena hodnota kritické koncentrace vodíku c_K .

V tomto smyslu je velice významná spojitost mezi vodíkovou křehkostí ocelí a jejich mikrostrukturou.

Teorie kritické koncentrace je popsána v příkladu vzniku mikrotrhliny za spolupůsobení vodíku v blízkosti vměstku sulfidu manganu. Uvažuje dva druhy lokálních pnutí v materiálu, a to vnitřní (reziduální) pnutí σ_R , resp. pnutí od vnějšího (aplikovaného) zatížení σ_A . Bez přítomnosti vodíku předpokládá, že celkové lokální napětí σ_T^0 , tj. součet dvou zmíněných pnutí σ_R^0 a σ_A^0 nepřekročí kohezní pevnost materiálu σ_C^0 , tzn. nedojde ke vzniku trhliny. Situaci popisuje následující rovnici:

$$\sigma_T^0 = \sigma_R^0 + \sigma_A^0 < \sigma_C^0$$

Za přítomnosti vodíku může být situace odlišná. Vodík může vyvolat pokles kohezní pevnosti oceli, pak bude platit:

$$\sigma_C^H < \sigma_C^0$$

Dále se může uplatnit tlak molekulárního vodíku p_{H_2} . Vodík může ovlivnit i hodnoty vnitřního pnutí, resp. pnutí od vnějšího zatížení, tzn. je třeba uvažovat hodnoty σ_R^H a σ_A^H odlišné od σ_R^0 a σ_A^0 . Tuto situaci popisuje následující rovnice:

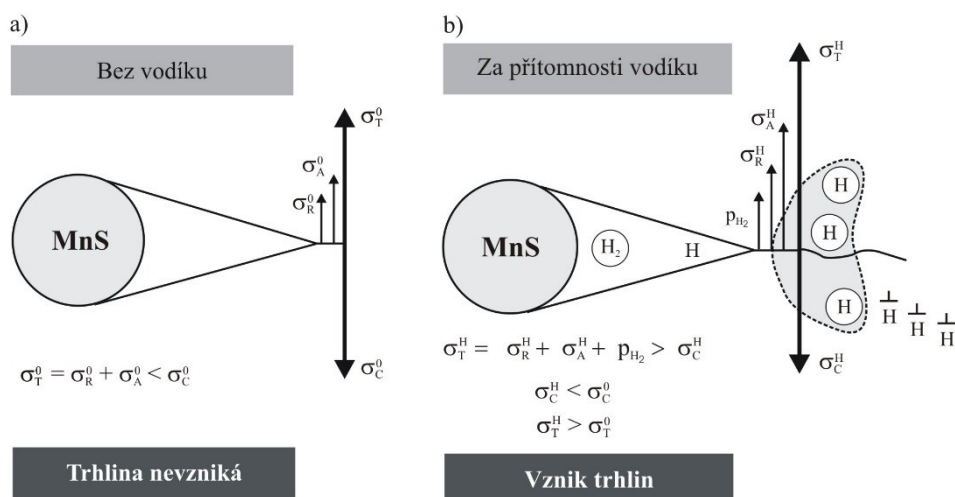
$$\sigma_T^H = \sigma_R^H + \sigma_A^H + p_{H_2} > \sigma_C^H$$

Rovnice ukazují, že za přítomnosti vodíku může dojít v blízkosti sulfidu manganu ke vzniku trhliny. Jestli k tomu dojde, závisí na velikosti hodnot jednotlivých členů v rovnici.

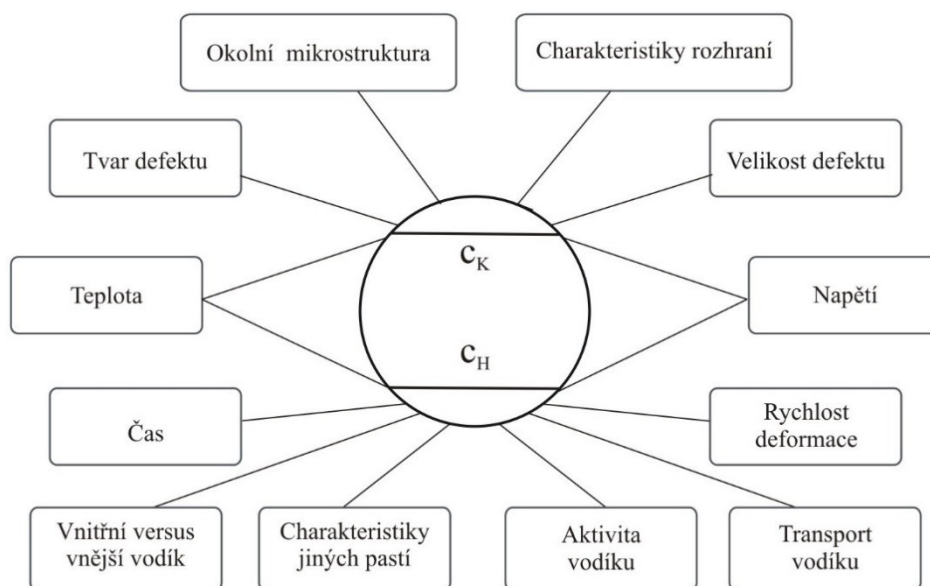
Znázornění obou situací je na obrázku č. 4.

Obě rovnice spojují hodnoty napětí, resp. kohezní pevnosti s koncentracemi vodíku c_H a c_K . Je-li lokální koncentrace vodíku c_H v potenciálním místě vyšší než kritická koncentrace vodíku c_K ,

tzn. pokud platí $c_H > c_K$, dojde ke vzniku trhliny. Uvažuje tedy každou ocel z hlediska lokálních a kritických koncentrací vodíku a z tohoto pohledu i hodnotí opatření ke zvýšení odolnosti vůči vodíkové křehkosti. Všechna opatření by měla směřovat ke snížení hodnoty c_H , tj. aby ani lokálně nebyly v materiálu oblasti s vysokým obsahem vodíku, a zároveň ke zvýšení hodnoty c_K , tzn. aby materiál snesl vyšší obsah vodíku bez vzniku trhlin. Je třeba upozornit na velké množství různých parametrů na straně materiálu i prostředí, které mohou hodnoty koncentrací c_H a c_K ovlivnit. To je znázorněno na obr. 5



Obr. č. 4 Schématické znázornění situace v okolí sulfidu manganu bez a za přítomnosti vodíku [9]



Obr. č. 5 Schématické znázornění vlivu jednotlivých parametrů na hodnoty lokální koncentrace vodíku c_H a kritické koncentrace vodíku c_K [1]

2.5.5. Teorie interakce vodík – plastická deformace

Teorie degradace ocelí vlivem vodíku počítá s existencí výrazných působení mezi vodíkem a dislokacemi. Bere v úvahu i transport vodíku spolu s nimi a v zásadě byly popsány dva základní mechanismy působení vodíku:

- a) přítomnost vodíku zvyšuje kritické skluzové napětí, snižuje mobilitu dislokací a vede tedy ke snížení plasticity oceli;
- b) přítomnost vodíku naopak snižuje kritické skluzové napětí, zvyšuje mobilitu dislokací a zvyšuje tedy, alespoň lokálně, plasticitu oceli.

Do počátku sedmdesátých let převažoval názor, že vodík spíše omezuje mobilitu dislokací. Od té doby se se ale stále více začíná prosazovat opačný názor, že vodík, alespoň lokálně, mobilitu dislokací zvyšuje a tím zvyšuje i plasticitu ocelí.

V práci p. Bastien a Azou [10] je, že interakce vodík - dislokace mohou hrát významnou roli v mechanizmech vodíkové křehkosti. Je předpokladem, že vodík přítomný v oceli ve formě kladně nabitých protonů, je soustředěn kolem dislokací, kde jsou mimo jiné větší interstitické prostory usnadňující jeho rozpouštění a kde vodík tvoří atmosféry podobné např. Cottrellovým atmosférám intersticiálně rozpuštěných atomů uhlíku. Vodík může být při plastické deformaci transportován spolu s dislokacemi a může spolupůsobit při vzniku mikrotrhlin v místech nakupení dislokací. Vzhledem k nutnosti transportu vodíku spolu s dislokacemi je nutností, aby rychlost difúze protonů byla srovnatelná s rychlostí pohybu dislokací. To bylo v souladu s výsledky experimentálních pozorování, protože bylo zjištěno, že vodíkovou křehkost většiny ocelí lze potlačit nebo alespoň výrazně omezit za velmi nízkých teplot nebo při vysokých rychlostech deformace. [10]

Stroh předpokládal, že v případě vodíkové křehkosti se může uplatnit vliv vodíku před čelem existujících trhlin. Vodík zde zvyšuje kritické skluzové napětí a snižuje tedy mobilitu dislokací. Tím se zvyšuje pravděpodobnost vzniku křehkého porušení. [11]

Galland uváděl, že vodík může zvyšovat plasticitu ocelí. Ten studoval chování uhlíkových ocelí s výraznou mezí kluzu v podmínkách elektrolytického vodíkování a statického zatížení. Oceli vykazovaly výrazný rozdíl mezi horní a dolní mezí kluzu. Při statickém zatížení zkušebních vzorků napětím vyšším než dolní mez kluzu, ale nižším než horní mez kluzu zůstával nevodíkováný materiál v oblasti elastické deformace. Pokud se u takto zatížených vzorků započalo s elektrolytickým vodíkováním, došlo ke spontánní plastické deformaci. To vysvětlil

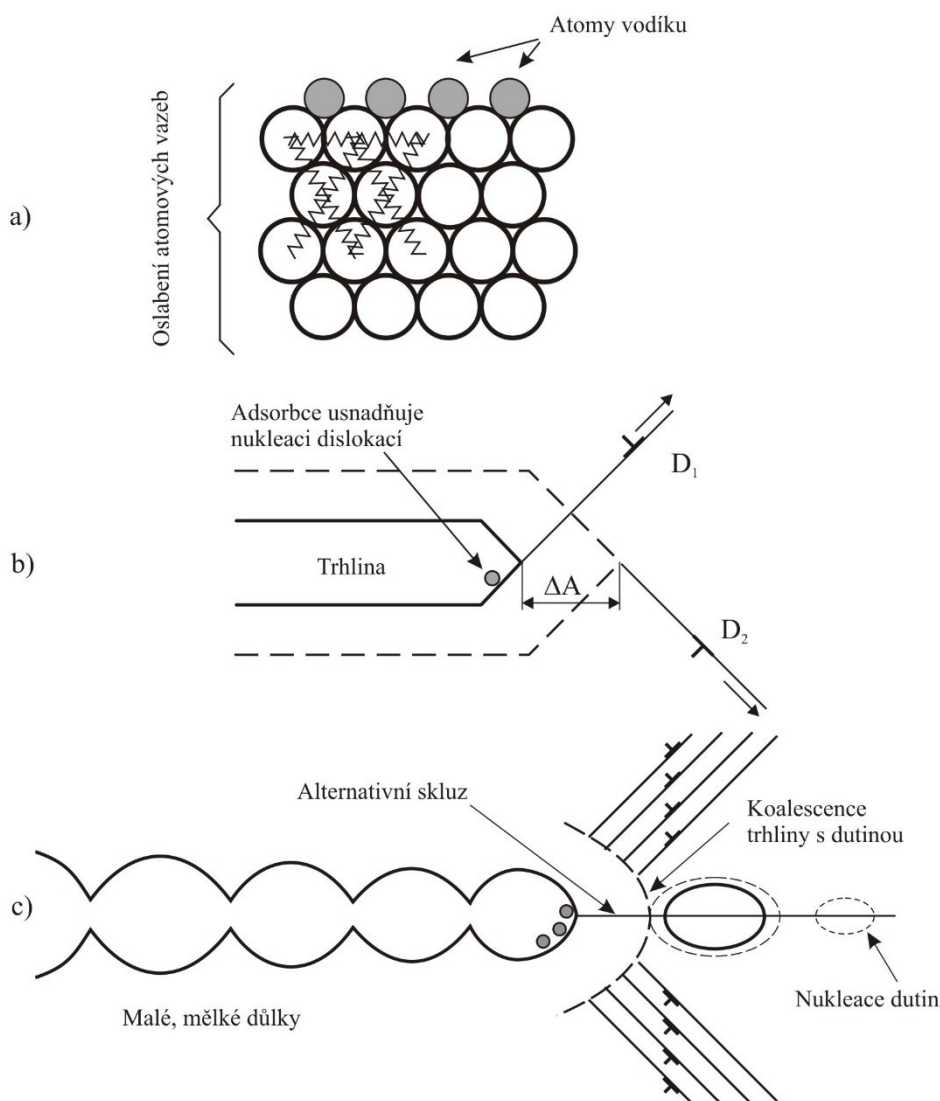
Galland tím, že vodík pronikající do oceli snížil kritické skluzové napětí, a vyvolal tedy plastickou deformaci. [12]

Publikace p. Beachema je přelomová v tom, že dokládá, že vodík zvyšuje mobilitu dislokací a tím usnadňuje plastickou deformaci. Beachem doložil za pomoci zkoušek lomové mechaniky a krutových zkoušek, že vodík rozpuštěný před čelem existujících trhlin, pokud je v dostatečném množství, může usnadnit jakýkoli deformační proces, který mikrostruktura materiálu umožňuje. Přitom k deformaci dochází v mikroskopickém měřítku, proto může být detekována pouze pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Předpokládá se, že i vznik výrazně křehkých lomů za přítomnosti vodíku při překvapivě nízkých hodnotách napětí není důsledek omezení nebo vyčerpání plasticity materiálu, ale naopak důsledek vysoké, silně lokalizované deformace před čelem existujících trhlin, a to i v případě interkrystalického porušení. Beachem uvádí, že vodík namísto blokování dislokací na místě, dislokace odblokovává a umožňuje jejich multiplikaci i pohyb za sníženého napětí. [13]

Práce spojené s úvahou o vodíkem zvýšené lokalizované plasticitě napsal také p. Lynch. Ten však ve svých pracích využívá i myšlenky povrchově aktivních účinků vodíku. Srovnává růst trhlin hliníkových slitin, niklu, vysokopevných ocelí, hořčíku a titanových slitin v prostředích roztavených kovů, vody, vodíku, resp. v prostředích inertních. Z podobností mezi praskáním v prostředí vodíku a indukovanou křehkostí v prostředí roztavených kovů vyvozuje, že i v případě vodíku dochází k praskání v důsledku adsorpce vodíku na čelech trhlin. V úvahu však nebere jen vodík adsorbovaný na čelech trhlin, ale i vodík, který proniká do několika prvních atomových vrstev materiálu. Je možné, že vodík adsorbovaný na čelech trhlin nesnižuje povrchovou energii, ale že naopak usnadňuje vznik i pohyb dislokací na čele existující trhliny a usnadňuje tak koalescenci trhliny s dutinami, které se tvoří před jejím čelem. Uvádí, že praskání za spolupůsobení vodíku se projevuje i při vysokých rychlostech šíření trhlin, kdy by difúze vodíku před čelem trhliny nebyla možná. Základní etapy Lynchem navrženého mechanismu adsorpčně indukovaného procesu lokalizovaného skluzu, který se uplatní v případě praskání za přispění vodíku, jsou schématicky uvedeny na obr. 6. [14]

Jednotlivé etapy je možno popsat následovně:

- Atomy vodíku adsorbované na povrchu a pravděpodobně i atomy, které pronikly do prvních několika atomových vrstev materiálu, snižují vazebné síly mezi atomy a usnadňují tak smykový pohyb atomů na čelech trhlin, mj. i nukleaci dislokací;
- nukleace a pohyb dislokací nejprve na rovině D_1 a pak na rovině D_2 má za následek přírůstek délky trhliny ΔA ;
- Těsně před čelem trhliny se tvoří skluzovým mechanismem mělké dutiny a během růstu trhliny dochází k její koalescenci s těmito dutinami. Na rozdíl od klasických tvárných lomů je zde menší otupení na čele trhliny a dutiny se tvoří jen těsně před čelem trhliny. Proto jsou důlky na lomové ploše jen mělké.



Obr. č.: 6 Schématické znázornění jednotlivých etap praskání za přispění vodíku podle Lynche [14]

Práce p. Magnina se rovněž zabývají mechanismem vodíkové křehkosti založené na interakci vodík - plastická deformace. Magnin na základě studia austenitických ocelí, resp. slitin na bázi niklu navrhl model korozního praskání pod napětím, který bere v úvahu i účinek vodíku. Předpokládá se, že při zatěžování materiálů s trhlinami může lokálně dojít k porušení ochranného pasivního filmu na povrchu, a to tam, kde se na povrch vynoří skluzové stupně. U těchto obnažených míst může dojít k anodickému rozpouštění, event. i k absorpci vodíku. Vodík spolu s vyšší koncentrací vakancí vzniklých v důsledku anodického rozpouštění může být hlavní příčinou lokálního zvýšení plasticity materiálu. V blízkosti čela trhliny vzniká tedy vyšší množství dislokací, které se snadno pohybují, a pravděpodobně se zastaví na překážkách, jimiž jsou např. hranice zrn, nekovové vměstky, částice karbidů, apod. Vzhledem k tomu, že nakupení dislokací bude v důsledku přítomnosti vodíku výraznější, lze očekávat v blízkosti překážek vyšší koncentraci napětí, což může vést až k iniciaci křehkých trhlin. Rozlišují se v materiálu dvě oblasti [15]

- v blízkosti čela trhliny oblast změkčenou se zvýšenou plasticitou
- dále od trhliny pak oblast, kde se zvýšená plasticita neuplatní, ale kde právě mohou vznikat defekty charakteru mikrotrhlin.

Experimentální důkaz o tom, že vodík zvyšuje pohyblivost dislokací a tím i plasticitu oceli, podal Hanninen et al. [16]. Studoval chování nízkolegované oceli A533B používané v jaderné energetice metodou transmisní elektronové mikroskopie. Pokusy byly prováděny na tenkých fóliích, které byly namáhány ohybem. V podmínkách vakua nebyla zaznamenána trvalá dislokační aktivita. Pokud byl ale do cely přiveden vodík v určité koncentraci, došlo k pohybu existujících dislokací i k aktivaci dislokačních zdrojů. Proces bylo možno omezit, resp. zastavit anebo znovu obnovit v závislosti na koncentraci vodíku. Hlavním účinkem vodíku byl pokles napětí nutného pro deformaci v blízkosti čela trhliny a také pokles napětí nutného pro růst trhliny. [16]

Ve všech případech se jedná o lokalizovanou plasticitu, ke které dochází při snížených hodnotách napětí a která v konečné fázi znamená degradaci materiálu vzhledem ke stavu bez přítomnosti vodíku.

2.6. Vliv metalurgických faktorů na vodíkovou křehkost ocelí

Odolnost ocelí vůči degradačnímu působení vodíku významně souvisí s některými metalurgickými faktory, zejména s chemickým složením ocelí, jejich pevnostní úrovní, ale především s jejich mikrostrukturními charakteristikami. Pod pojmem mikrostrukturní charakteristiky se zde rozumí nejen typy, podíly a způsob rozložení základních strukturních

složek, tedy feritu, perlitu, bainitu, martenzitu, resp. austenitu, ale i druh, tvar, velikost, množství a způsob vyloučení částic sekundárních fází, nekovových vměstků, apod. Je třeba brát v úvahu i stav hranic zrn. [1]

Je zřejmé, že vliv chemického složení, pevnostní úrovně ocelí a jejich mikrostruktury úzce souvisí a nelze je v žádném případě oddělit. Přesto se má za to, a to alespoň v případě vodíkem indukovaného praskání v prostředí sulfanu, že nejčastěji diskutovaným faktorem, který rozhoduje o míře degradace materiálu vlivem vodíku, je právě mikrostruktura.

2.6.1. Vliv chemického složení ocelí na vodíkovou křehkost

Z hlediska chemického složení konstrukčních ocelí a jejich odolnosti vůči vodíkové křehkosti lze poměrně snadno vydělit prvky škodlivé, které odolnost ocelí vůči degradačnímu působení vodíku snižují. Mezi ně jednoznačně patří síra a fosfor. V případě těchto prvků se záporně projeví jejich vysoká schopnost segregace na hranicích zrn. V případě síry hraje negativní roli ten podíl, který je vázán v nekovových vměstcích, především pak v sulfidech manganu. Fosfor má schopnost výrazně zpevnit tuhý roztok železa α a výrazně usnadňuje pronikání vodíku do oceli tím, že brzdí jeho rekombinaci. Obsahy obou těchto prvků musí tedy být udrženy pro zajištění odolnosti vůči vodíkové křehkosti na nízké úrovni. Konkrétní hodnoty však budou silně záviset i na oblasti použití materiálu s ohledem na zdroj vodíku.

Dalšími prvky, které jsou často v souvislosti s vodíkovou křehkostí hodnoceny jako škodlivé, je kyslík, hliník, i další prvky, které vytvářejí oxidické vměstky.

Nepříznivý účinek je často přisuzován i dvěma základním prvkům v konstrukčních ocelích, a to uhlíku a manganu, zejména pro jejich schopnost segregace. Přítomnost oblastí se zvýšeným obsahem těchto prvků může znamenat místní zvýšení kalitelnosti a v důsledku toho strukturní změny i lokální nárůst obsahu vodíku. Díky tomu je obtížné oddělit vliv jednotlivých metalurgických faktorů na vodíkovou křehkost. V případě uhlíku existuje i možnost, že jeho zvýšený obsah usnadňuje pronikání vodíku do oceli. Obsah vodíku může významněji narůstat za jinak stejných podmínek pro oceli se zvýšeným obsahem uhlíku. Pokud jde o limitní hodnoty obsahu těchto dvou prvků, existuje jednoznačný údaj pouze pro mangan. Udává se, že v případě uhlíkových nebo nízkolegovaných ocelí, které mají být odolné vůči vodíkové křehkosti, by obsah manganu neměl překročit cca 1,1 hm. %.

Skupinu prvků, které zpravidla zvyšují odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti, tvoří chrom, molybden a vanad, tedy karbidotvorné prvky. Obecně je kladný vliv těchto prvků na vodíkovou křehkost spojován s jejich schopností vytvářet ve struktuře jemně disperzní karbidy, které

působí jako příznivé vodíkové pasti. Vzhledem k poměrně vysoké ploše rozhraní karbidy-matrice jsou tyto pasti schopny poutat nezanedbatelný podíl vodíku, a tím klesá podíl vodíku v okolí jiných, potenciálně nebezpečných vodíkových pastí, např. nekovových vměstků. Je zřejmé, že příznivý účinek uvedených prvků se může projevit jen při správně provedeném tepelném zpracování, kterým musí být výhradně zušlechťení ocelí. Vůdčí příznivé působení zde připadá vanadu. Srovnání chrommolybdenových ocelí (2,25 % Cr, 1 % Mo) bez přídavku a s přídavkem cca 0,2 % vanadu ukazuje jednoznačně vyšší odolnost vůči vodíkové křehkosti v případech varianty obsahující přísadu vanadu. [17]

Měď je uváděna jako prvek, který zvyšuje odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti v prostředí sulfanu. Příznivý účinek se projevuje při obsahu mědi cca 0,25 – 0,35 hm. % a je připisován účinku ochranného filmu sulfidu mědi na povrchu oceli, který snižuje množství vodíku, jenž může do oceli proniknout. Ochranný film se však rozpouští v prostředích s pH nižším než cca 4,5, což znamená, že v těchto prostředích ($\text{pH} < 4,5$) se kladný vliv mědi na vodíkovou křehkost ocelí neprojeví.

Křemík, ten je v souvislosti s vodíkovou křehkostí ocelí považován za prvek spíše prospěšný. Oxidy křemíku jsou považovány za nejméně škodlivé nekovové vměstky a oceli, které je obsahují, vykazují vyšší odolnost vůči vodíkové křehkosti než například oceli s převahou oxidů na bázi hliníku.

2.6.2. Vliv pevnostní úrovně ocelí na vodíkovou křehkost

Co se týče vlivu pevnostní úrovně ocelí na jejich odolnost vůči vodíkové křehkosti, je uznáváno, že odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti klesá s rostoucí pevnostní úrovní. Nejméně odolnou skupinu ocelí představují vysokopevné oceli s mezí pevnosti vyšší než 1000 MPa. Pro tuto skupinu ocelí přítomnost zvýšeného množství vodíku většinou mění mikromechanismus porušení. Zatímco bez přítomnosti zvýšeného obsahu vodíku lze na lomových plochách tahových zkoušek pozorovat převážně tvárný lom, za přítomnosti vodíku se jedná o lom křehký, ať již transkrystalický štěpný nebo lom interkrystalický. Oproti oceli s nižší pevnostní úrovní (mez pevnosti < 700 MPa) jsou odolnější vůči vodíkové křehkosti a v některých případech nevede zvýšený obsah vodíku k výrazné změně mikromechanismu jejich porušení. Přesto však i u nich může dojít k degradaci mechanických vlastností vlivem vodíku. Jedná se zejména o pokles plastických vlastností. V případě, že i za přítomnosti vodíku vykazuje materiál tvárný charakter porušení, je otázkou, která stádia porušení vodík ovlivňuje.

2.6.3. Vliv mikrostruktury ocelí na vodíkovou křehkost

V řadě případů vodíkové křehkosti se zdá, že právě mikrostruktura ocelí je oním klíčem, který spolu s dalšími faktory rozhoduje o odolnosti či neodolnosti materiálu vůči vodíku.

2.6.3.1. Vliv základních strukturních složek

Pokud jde o vliv základních strukturních složek na odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti, bývá obecně přijímána následující klasifikace struktur (od nejméně odolné po nejvíce odolnou): martenzitická nepopuštěná → bainitická nepopuštěná → feritickoperlitická → bainitická popuštěná → martenzitická popuštěná [2].

Nepříznivé působení nepopuštěných základních struktur souvisí mj. s tím, že mohou jako pasti obsahovat lokálně vysoké množství vodíku, dále s tím, že se jedná o oblasti vysoké pevnosti (tvrdosti), kde je i vysoká úroveň vnitřních pnutí. Feritickoperlitická mikrostruktura představuje určitý průměr. Vyšší odolnost vůči vodíkové křehkosti pak vykazují popuštěné základní struktury, přičemž lze zjednodušeně říci, že odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti roste s rostoucí teplotou popouštění. Při popouštění dochází obecně k poklesu vnitřních pnutí v materiálu, významně klesá i jeho tvrdost. Navíc dochází k precipitaci karbidických fází, které se mohou projevit jako příznivé pasti pro vodík.

Vzhledem k vysoké schopnosti difúze vodíku v tuhém roztoku α je málo platné, kdyby i relativně vysoký podíl objemu byl tvořen strukturními složkami s vysokou odolností vůči vodíkové křehkosti. Pokud zde budou strukturní složky málo odolné, např. nepopuštěný martenzit nebo bainit vodík si tyto slabé oblasti vždy "vyhledá" a může zde vyvolat až vznik trhlin. Za určitých podmínek, např. při vnějším namáhání mohou tyto trhliny růst i do oblastí s relativně odolnou mikrostrukturou a vyvolat úplnou destrukci materiálu.

Z hlediska dobré odolnosti vůči vodíkové křehkosti je žádoucí, aby strukturní složky byly v objemu materiálu rozloženy rovnoměrně bez výskytu segregačních pásů, bez výrazných nahromadění, a bez výskytu výrazné řádkovitosti v případě feriticko-perlitické struktury.

2.6.3.2. Vliv nekovových vměstků

Nekovové vměstky představují poměrně častá místa iniciace defektů za přítomnosti vodíku. Za základní charakteristiky nekovových vměstků ve vztahu k vodíkové křehkosti lze považovat zejména typy vměstků, jejich velikost, tvar, množství a způsob jejich rozložení v matici. Pokud se jedná o typy nekovových vměstků, je prvořadým kritériem pro posouzení možných účinků vodíku hodnota interakční energie vodík - nekovový vměstek, neboť nekovové vměstky lze jednoznačně zařadit mezi vodíkové pasti. Pro sulfid manganu lze najít údaje od relativně

nízkých hodnot, kdy je v zásadě uvažována jen přítomnost dutin v rozhraní vměstek - matrice v důsledku rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti vměstku a matrice, až po relativně vysoké hodnoty, kdy jsou sulfidy manganu považovány za smíšené nebo dokonce nevratné pasti při normálních teplotách.

Z hlediska tvaru jsou za nejškodlivější považovány protvářené vměstky, které jsou někdy aproximovány trojosými elipsoidy. Předpokládá se totiž, že v důsledku působení pnutí nebo při vnějším zatěžování může dojít k přerozdělení vodíku rovnoměrně rozděleného v rozhraní vměstek - matrice a ke zvýšení jeho koncentrace na „čelech“ vměstku, kde je tedy brzy dosaženo kritické koncentrace, což vede k předčasnému rozvoji defektů. A. M. Brass [3] použila radiografickou metodu s využitím radioaktivního izotopu vodíku – tritia – a uvedený jev prokázala. Zjistila však, že v případě sulfidů manganu je jisté nahromadění vodíku na „čelech“ vměstků pozorovatelné i bez vnějšího namáhání. Tuto skutečnost spojuje s tím, že dutina mezi sulfidem manganu a matricí je v těchto místech relativně největší.

Hrubé vměstky jsou obecně považovány za škodlivější než drobné vzhledem k tomu, že koncentrace vodíku v určitém lokálním objemu obklopujícím matici je zde vyšší, což může mít za následek vyšší mřížkovou dilataci matrice a tím i místní zvýšení úrovně vnitřních pnutí. Je však třeba vzít v úvahu, že hrubší částice mohou vést i bez zvýšeného množství vodíku k přednostnímu rozvoji defektů kvůli vyšší úrovni koncentrace napětí, např. při vnějším zatěžování [9].

S ohledem na obsah vměstků, bylo v některých případech zjištěno, že neplatí jednoduchá závislost, čím méně vměstků, tím vyšší odolnost vůči vodíkové křehkosti. Je-li podíl vměstků velmi nízký a jsou-li tyto částice hrubší, může dojít k tomu, že koncentrace vodíku v blízkosti částic bude vysoká a překročí tzv. kritickou koncentraci vodíku. Bude-li při stejném celkovém obsahu vodíku v oceli podíl vměstků vyšší, bude koncentrace vodíku v blízkosti částic nižší a k překročení kritické koncentrace a k rozvoji defektů nedojde. V této souvislosti je však třeba uvažovat i přítomnost jiných typů pastí v materiálu. Obsahuje-li ocel vyšší podíl jemně disperzních karbidických precipitátů, které vážou nezanedbatelné množství vodíku, bude koncentrace vodíku v blízkosti vměstků nižší a ke vzniku defektů opět dojít nemusí.

Z pohledu způsobu rozložení nekovových vměstků je pro zajištění odolnosti vůči vodíkové křehkosti třeba, aby vměstky byly v kovové matici rozloženy rovnoměrně bez existence lokálních nahromadění. Přítomnost nahromadění nekovových vměstků, a to jak sulfidických, tak oxidických, může totiž odolnost ocelí vůči vodíkové křehkosti drasticky snížit.

Mezi nejškodlivější vměstky z hlediska vodíkové křehkosti bývají považovány především sulfidy manganu. V důsledku toho, že mají sklon tvořit lokální nahromadění, mají nevhodný protáhlý tvar, a také vzhledem k tomu, že se vyskytují přednostně v oblastech segregací, které samy o sobě představují slabé místo z hlediska iniciace defektů za přítomnosti vodíku. Proto je při výrobě ocelí odolných vůči vodíkové křehkosti často využíváno modifikace sulfidických vměstků přísadou nejčastěji silikokalcia, což vede jednak ke změně tvaru vměstků, které jsou pak méně tvárné a zůstávají spíše globulární, jednak k oddělení míst výskytu vměstků a segregací. Dojde-li však při výrobě oceli k nárůstu obsahu oxidických, resp. oxisulfidických, byť globulárních vměstků, bude odolnost oceli vůči vodíkové křehkosti značně zhoršena. Za relativně nejméně škodlivé bývají považovány oxidy silikátového typu.

2.6.3.3. Vliv částic sekundárních fází

V případě nelegovaných a nízkolegovaných ocelí jsou částicemi sekundárních fází především částice cementitu, legovaného cementitu, i částice speciálních karbidů. Základní charakteristiky, které rozhodují o odolnosti vůči působení vodíku, jsou podobné jako v případě nekovových vměstků, vzhledem k neporovnatelně menší velikosti částic se zde však neuplatní v takové míře vliv tvaru. Důležitým parametrem je zde navíc míra koherence rozhraní částice - matrice. Předpokládá se, že nekoherentní rozhraní představují slabá místa, a to jednak vzhledem k nižší úrovni kohezních sil na rozhraní částice - matrice, a to i bez přítomnosti vodíku, jednak vzhledem k tomu, že míra obsazení rozhraní atomy vodíku je v případě nekoherentního rozhraní většinou vyšší.[1]

Částice karbidů představují rovněž významné pasti pro vodík a jejich interakční energie je většinou uváděna jako vyšší než v případě nekovových vměstků. Vzhledem ke svým relativně příznivým geometrickým charakteristikám, zejména pak neporovnatelně menší velikosti ve srovnání s nekovovými vměstky, jsou ve většině případů považovány za nejen neškodné pasti, ale často i za pasti s kladným účinkem. Je to proto, že částice karbidů mohou poutat na svém rozhraní nebo v jeho blízkosti poměrně vysoké množství vodíku bez toho, že by zde došlo k překročení jeho kritické koncentrace. Tím se však může významně snížit množství vodíku v blízkosti jiných, nebezpečných pastí, např. nekovových vměstků, segregáčnických pásů se zvýšenou tvrdostí, aj.[1]

2.6.3.4. Vliv stavu hranic zrn

Náchylnost k vodíkové křehkosti významně vzrůstá, jsou-li hranice zrn znečištěny přítomností segregujících atomů, zejména atomů fosforu, síry, ale i cínu, arsenu, antimonu, aj. Degradace vlastností ocelí v přítomnosti vodíku je zvláště dramatická, byla-li zaznamenána, byť jen nevýznamná, popouštěcí křehkost oceli. [18]

2.7. Shrnutí

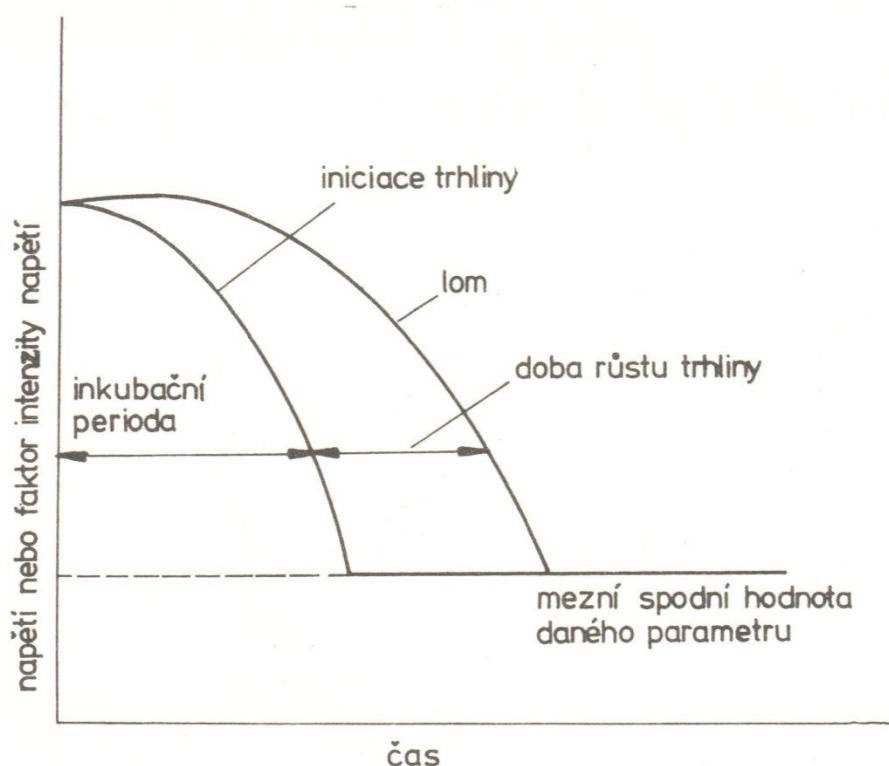
Na základě vlivu jednotlivých metalurgických faktorů na odolnost nelegovaných, a nízkolegovaných ocelí vůči vodíkové křehkosti lze formulovat obecná pravidla, která musí být dodržena, aby této odolnosti bylo dosaženo:

- V první řadě je třeba zajistit nízký podíl škodlivých prvků, tj. zejména síry, fosforu, cínu, arsenu, antimonu, atd.
- Dále je podle možností nutno zajistit nízký podíl i těch prvků, které výrazně odměšují a usnadňují vznik tvrdých strukturních složek, tj. nízký podíl uhlíku, manganu, niklu, molybdenu, apod. Samozřejmě je třeba garantovat požadované mechanické vlastnosti.
- Musí být použita vhodná technologie odlévání oceli, aby se zamezilo výskytu výrazných vycezenin.
- Důležitým požadavkem je i nízký podíl nekovových vměstků, zejména sulfidů manganu, ale i oxidických vměstků.
- Je třeba aplikovat vhodný režim tváření a vhodné tepelné zpracování, které zajistí jemnozrnnou homogenní strukturu bez přítomnosti tvrdších strukturních složek, výrazných vycezenin, resp. řádkovitosti.

2.8. Vznik vodíkových trhlin

Vodíková křehkost u příslušných typů ocelí se projevuje vyvoláním ke vzniku brzděných lomů, jsou-li trvale zatíženy a obsahují-li kritický obsah vodíku. Úroveň napětí působícího na konstrukční díl je však poměrně nízká a nedostatečná, aby vznikla trhlina bez spolupůsobení vodíku. Příklad podmínek vedoucích ke vzniku brzděného lomu je znázorněn na obrázku č. 7. Příslušná trhlina související se vznikem zbrzděných lomů je iniciována po určité inkubační době, po níž následuje údobí jejího dalšího pomalého rozvoje. Během tohoto procesu se zvyšuje úroveň faktoru intenzity napětí na čele trhliny. Po dosažení kritické hodnoty nastane rychlý závěrečný lom. V případě zvýšení úrovně počátečního působení napětí zkracuje se příslušná inkubační perioda pro iniciaci a rozvoj trhliny, až do limitní hodnoty blíží se úrovni meze pevnosti kdy dochází k lomu. Naopak snižujeme-li úroveň působení napětí, inkubační perioda se prodlužuje, až při limitní napětí hodnotě dojde k lomu. Mezní napětí je funkcí obsahu vodíku v daném typu oceli a jeho úroveň bude tím vyšší, čím je obsah vodíku v hodnoceném typu oceli nižší. Při jistých podmínkách vodíkové křehkosti se však může další rozvoj trhliny v oceli

zastavit, i když hodnota faktoru intenzity napětí na čele trhliny je dostatečně vysoká, neboť lokální hodnota obsahu vodíku je příliš nízká. Po nadifundování vodíku v oblasti čela trhliny může dojít k dalšímu rozvoji trhliny. Růst trhliny se obvykle skládá z řady diskontinuálních procesů, které většinou probíhají se specifickou kinetikou, blížící se k bouřlivému rozvoji. V důsledku to znamená, že v časové závislosti příslušného napětí do vzniku brzděného lomu uvedeného v obr. č. 7 je možné zaznamenat inkubační periodu do vzniku trhliny a časový interval diskontinuálního růstu trhliny.



Obr. č.: 7 Vzájemný vztah mezi napětím (faktorem intenzity napětí), inkubační periodou a růstem trhliny. [19]

2.9. Mechanismus působení vodíku na čele trhliny

Difúzi vodíku v poli napětí vyvolaném u kořene nebo na čele trhliny je možné popsat pomocí modifikovaného prvního, resp. druhého Fickova zákona

$$I = D\nabla c + Mc\nabla\sigma$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D\nabla^2 c - M(\nabla c \cdot \nabla\sigma)$$

kde σ vyjadřuje hydrostatické napětí a $(\nabla c \cdot \nabla\sigma)$ je skalární součin vyjadřující součin vektorů ∇c a $\nabla\sigma$.

Nově zavedený koeficient výše zmíněných rovnic M je možno vyjádřit následujícím způsobem.

$$M = D \frac{V^*}{RT}$$

kde V^* je parciální molární objem vodíku ve zkoumané oceli nebo kovové soustavě, R plynová konstanta a T teplota v °K. Rovnice jsou založené na předpokladu vzájemného vztahu mezi hydrostatickým napětím σ a chemickým potenciálem μ_H rozpuštěného vodíku.

$$V^* = \left(\frac{\delta \mu_H}{\delta \sigma} \right) n_M, n_H, T$$

kde n_M Počet molů v základní kovové matici, n_H označuje počet molů vodíku a T teplotu v °K

V podmínkách rovnováhy nebo při dosažení stacionárního stavu je možno vyjádřit úroveň koncentrace vodíku v lokalizované oblasti s hydrostatickým napětím σ pomocí rovnice:

$$c_X = c_0 \exp \left[\frac{V^* \sigma}{RT} \right]$$

Což je výraz pro Boltzmannovo rozdělení

$$c_X = c_0 \exp \left[- \frac{U_a}{RT} \right]$$

kde U_a je interakční energie, hodnota c_0 odpovídá střední koncentrace vodíku v základní kovové matici.

Z rovnice $c_X = c_0 \exp \left[\frac{V^* \sigma}{RT} \right]$ plyne, že lokální koncentrace vodíku za rovnovážných podmínek c_X je násobkem střední koncentrace vodíku c_0

Z řešení předešlých rovnic plyne, že koncentrace vodíku monotónně stoupá směrem k čelu trhliny. Avšak v případě vzniku plastické zóny u čela trhliny je nutné tuto myšlenku značně upravit. Hybnou silou pro difúzi vodíku je gradient hydrostatického napětí. Na čele vzniklé plastické zóny dosahuje hydrostatické napětí maxima, bude zde dosahováno maximální úrovně obsahu vodíku. [19]

3. Experimentální část

3.1. Popis oceli S355J2G3

Označení oceli S355J2G3 je dle EN 10027-1. Jedná se o ocel neušlechtilou konstrukční uhlíkovou ocel třídy 11, dodávaná se zaručeným obsahem C, P a S, mechanickými vlastnostmi (Re, Rm, A, KV) a zaručenou mikročistotou. Mechanické vlastnosti a chemické složení dle technických dodacích podmínek ČSN EN 10 025-2 jsou uvedeny v tabulce 2 a 3 této normy. Tato plně uklidněná ocel je charakteristická zvýšenou mezí kluzu a jemnozrnnou strukturou. Vrubová houževnatost se u této oceli stanovuje za teploty -20 °C a dle normy ČSN EN 10 025-2 nárazová práce nesmí klesnout pod 27 J. Tato ocel nachází uplatnění u méně namáhaných strojních dílu (čepy, hřídele, menší ozubená kola). Ocel S355J2 je vhodná pro svařované konstrukce a lze ji svařovat všemi obvyklými způsoby, přičemž s rostoucí tloušťkou a obsahem uhlíku se za studena zvyšuje riziko výskytu trhlin v oblasti svarového spoje. V případě tváření za tepla se doporučuje kovat v rozmezí teplot 1250 °C až 800 °C, po vykování je dle normy ČSN EN 10 025-2 nutné výkovky podrobit normalizačnímu žíhání, jinak by nebylo možné zaručit mechanické vlastnosti uváděné normou. Teplota ohřevu u normalizačního žíhání je volena mezi teplotami 880 až 900 °C, v případě žíhání ke snížení pnutí je voleno rozmezí teplot 550 až 650 °C. Tuto ocel je možné značit dle evropské normy EN S355J2, dříve S355J2G3, české normy ČSN ocel 11 523 a německé normy St 52-3.

3.2. Popis postupu výroby Tavby E64225

Výroba tavby byla započata 27. 3. 2017, přičemž vsázka byla ze 81 % tvořena železitým odpadem a z 19 % surovým železem. Tavební chemické složení je uvedeno v tab. 1. Další parametry o zpracování tavby a lití ingotu jsou uvedeny v tab. 2. Ingot 8K73SF byl odlit z teploty 1572 °C. Údaje o době stripování nebyly zaznamenány, z čehož vyplývá, že tavba nebyla úsekem řízení jakosti dozorována. Ingot byl řízeně podchlazen v kokile na povrchové teploty v intervalu 450 až 500 °C (1 částečná překrystalizace). Poté došlo k převozu ingotu do kovárny.

Tab. 1 Výsledné tavební chemické složení

Tavba	Druh	Hy	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	N	Nb	Ca	B	Sn	As	Sb	X-factor (max. 15)	Parametr R_s (max 0,03)	P_{CM}
		[ppm]	[hodnoty v hmotnostních %]																			[%]	[%]	[%]
E64225	TV	0,96	0,17	1,28	###	0,008	0,001	0,11	0,13	0,10	0,04	0,003	0,002	0,029	0,0033	0,001	0,0015	0,0006	0,011	0,004	0,0037	14,65	0,040	0,268

$$X_{factor} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \cdot 100 \quad [ppm] \quad R_s = 0,12Cu + 0,19S + 0,1As + P + 1,18Sn + 1,49Sb \quad [%]$$

$$X_{factor} \leq 15 \quad R_s \leq 0,03$$

$$P_{CM} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Cr}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad [%]$$

Tab. 2 parametry vakuování taveb a odlévání ingotů

Ingot	8K73SF
Doba vakuování / čeření	28 / 20 min
Spotřeba Ag na VD	-
Zásyp v pánvi po VD	Rýžové plevy - Nermat BF = 120 kg
Licí prášek	Čebín LP32.BA = 120 kg
Exotermický zásyp	-
Izolační zásyp	Biotherm B01-005 = 80 kg

3.2.1. Kovárna

Ingot měl po příchodu do kovárny (28. 3. 2017) povrchovou teplotu na $A = 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Z = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ (hlava měla teplotu $750\text{ }^{\circ}\text{C}$) a byl sázen do pece vyhřáté na teplotu $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, po isotermické výdrži na této teplotě byl ingot zahřát na teplotu kování $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté byl ingot na lise 120 MN v průběhu 4 kovářských operací překován na předmětnou desku obr. 8. Kus byl 4x mezhříván na vysokou kovací teplotu $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ani při posledním mezhřívání nedošlo ke snížení kovací teploty. Kováním s dvěma pěchy bylo dosaženo nadstandardního stupně prokování 5,8. Plynulost kování nebyla přerušena víkendem, odstávkou, či dovolenou, při které by bylo nutno sjet s předkovkem z kovací teploty $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2. Kalírna

Po převozu na kalírnu byla deska tepelně zpracována režimem po dokování, což je ochlazování na volném vzduchu do povrchových teplot 550 až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, následovala isotermická výdrž pro úplný ani/izotermický rozpad primárního austenitu při teplotě $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté bylo ihned přistoupeno k náběvu na difuzní žihání pro snížení obsahu vodíku na teplotě $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 23 hodin. Po ukončení difuzního žihání byla deska řízeně vychlazována na teplotu okolí $15\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ do teploty pece $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, pak $7\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ teploty pece, pak výdrž $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 10 hodin.

Po 5 dnech od ukončení režimu po dokování bylo provedeno jakostní normalizační žihání $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 11 hodin, přičemž ochlazování bylo prováděno na vzduchu s nucenou konvekcí ventilátory, bez provedení následného popouštění.

3.2.3. Odběr vzorku pro experimentální účely

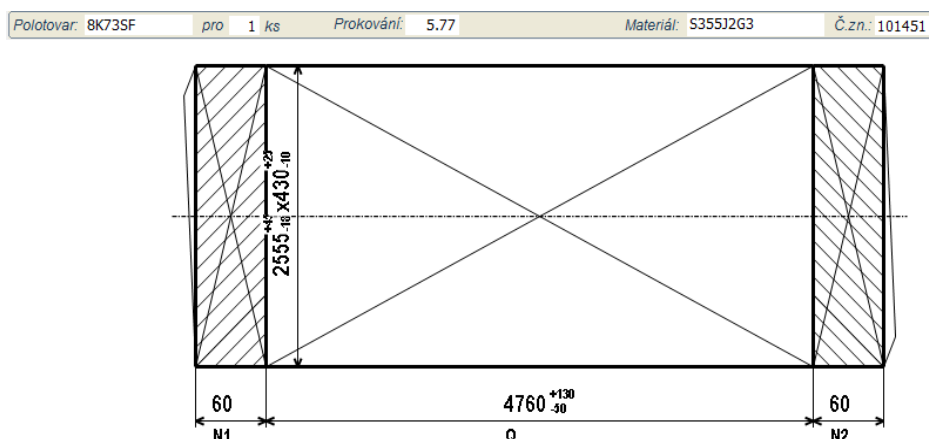
Zkušební segment byl odebrán z hlavového odseku desky, jehož lokalizace odběru je dána výkresem obr. č.: 8 a je u všech zbylých desek stejná.

Tab. 4 Parametry vakuování taveb a odlévání ingotů

Ingot	8K73SF
Doba vakuování / čření	38 / 15 min
Spotřeba Ag na VD	5,7
Zásyp v pánvi po VD	Rýžové plevy - Nermat BF = 120 kg
Licí prášek	Čebín LP32.BA = 120 kg
Exotermický zásyp	-
Izolační zásyp	Lunkeryt = 80 kg

3.3.1. Kovárna

Ingot měl po příchodu do kovárny (20. 6. 2017) povrchovou teplotu na A= 570 °C a Z= 510 °C (hlava měla teplotu 750 °C) a byl sázen do pece vyhřáté na teplotu 850 °C, po isotermické výdrži na této teplotě byl ingot zahřát na teplotu kování 1200 °C. Poté byl ingot na lise 120 MN v průběhu 4 kovářských operací překován na předmětnou desku obr. 9. Kus byl 4x mezhříván na vysokou kovací teplotu 1200 °C a ani při posledním mezhřevu nedošlo ke snížení kovací teploty. Deska před poslední kovářskou operací byla vychlazená na teplotu 850 °C a poté opětovně zahřátá na teplotu kování 1200 °C. Kováním s dvěma pěchy bylo dosaženo nadstandartního stupně prokování 5,8.



Obr. 9 Předmětná deska

3.3.2. Kalírna

Po převozu na kalírnu byla deska tepelně zpracována režimem po dokování, což je ochlazování na volném vzduchu do povrchových teplot 550 až 600 °C, poté následovala isotermická výdrž pro úplný ani/izotermický rozpad primárního austenitu při teplotě 425 °C. Poté bylo ihned přistoupeno k náběvu na difuzní žíhání pro snížení obsahu vodíku na teplotě 670°C / 23 hodin.

Po ukončení difuzního žhání byla deska řízeně vychlazována na teplotu okolí 15 °C/h do teploty pece 350 °C, poté 7 °C/h do 100 °C teploty pece, pak výdrž 100 °C / 10 hodin.

Po očištění následovala UZ kontrola, při které nebyly zjištěny žádné UZ indikace. Po provedení rozměrové kontroly, následoval převoz. Přibližně po měsíci bylo provedeno normalizační žhání 900 °C / 10 hodin. Ochlazování z normalizačních teplot bylo prováděno na vzduchu s nucenou konvekcí ventilátory. V průběhu náhřevu na normalizační teplotu, došlo k odpálení A a Z konce desky při teplotách 525 °C. Popouštění po normalizačním žhání nebylo provedeno.

3.3.3. Odběr vzorku pro experimentální účely

Zkušební segment byl odebrán z hlavového odseku desky, jehož lokalizace odběru je dána výkresem obr. č.: 8 a je u všech zbylých desek stejná.

3.4. Popis postupu výroby Tavby E64380

Výroba byla započata 16. 5. 2017, přičemž vsázka byla z 81 % tvořena železitým odpadem a z 19 % surovým železem. Tavební chemické složení je uvedeno v tab. 5. Další parametry o zpracování tavby a lití ingotu jsou uvedeny v tab. 6. Ingot 8K73SF byl odlit tentýž den z teploty 1565 °C, k jeho strípování došlo po cca 23,5 hodinách 17. 5. 2017, přičemž jde o řízené tuhnutí a ochlazování v kokile, při kterém by se mělo docílit povrchové teploty v intervalu 450 až 500°C (1 částečná překrystalizace). Při strípování byla naměřena povrchová teplota ingotu 520°C (nedorženo). Poté byl ingot převezen do kovárny NS 340.

Tab. 5 Výsledné tavební chemické složení

Tavba	Druh	Hy	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	Al	N	Nb	Ca	B	Sn	As	Sb	X-factor (max. 15)	Parametr R _S (max 0,03)	P _{CM}
		[hodnoty v hmotnostních %]																				[%]	[%]	[%]
E64380	TV	0,880	0,20	1,47	0,53	0,009	0,001	0,08	0,10	0,14	0,04	0,003	0,003	0,033	0,0035	0,001	0,0006	0,0006	0,007	0,005	0,0020	13,3	0,031	0,310

$$X_{factor} = (10P + 5Sb + 4Sn + As) \cdot 100$$

$$[ppm]$$

$$R_s = 0,12Cu + 0,19S + 0,1As + P + 1,18Sn + 1,49Sb$$

$$[%]$$

$$X_{factor} \leq 15$$

$$R_s \leq 0,03$$

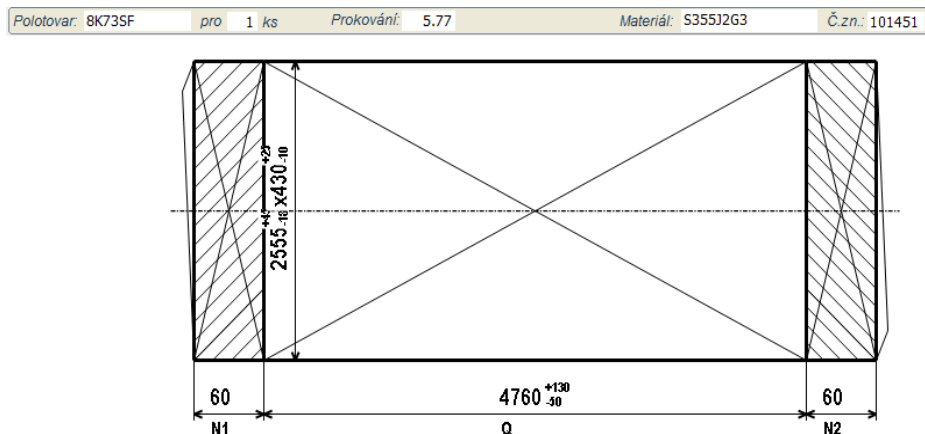
$$P_{CM} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Cr}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B \quad [%]$$

Tab. 6 parametry vakuování taveb a odlévání ingotů

Ingot	8K73SF
Doba vakuování / čeření	33 / 30 min
Spotřeba Ag na VD	5,3
Zásyp v pánvi po VD	Rýžové plevy - Nermat BF = 150 kg
Licí prášek	Čebín LP32.BA = 160 kg
Exotermický zásyp	-
Izolační zásyp	Biotherm B01-005 = 120 kg

3.4.1. Kovárna

Ingot měl po příchodu do kovárny povrchovou teplotu na $A = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $Z = 510\text{ }^{\circ}\text{C}$ a byl sázen do pece vyhřáté na teplotu $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, po isotermické výdrži na této teplotě byl ingot zahřát na teplotu kování $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté byl ingot na lise 120 MN v průběhu 4 kovářských operací překován na předmětnou desku, obr. 10 předmětné desky, kus byl 4x mezhříván na vysokou kovací teplotu $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a ani při posledním mezhřívání nedošlo ke snížení kovací teploty. Kováním s dvěma pěchy bylo dosaženo nadstandardního stupně prokování 5,8. Plynulost kování nebyla přerušena víkendem, odstávkou, či dovolenou, při které by bylo nutno předkovek vychladit z kovací teploty $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



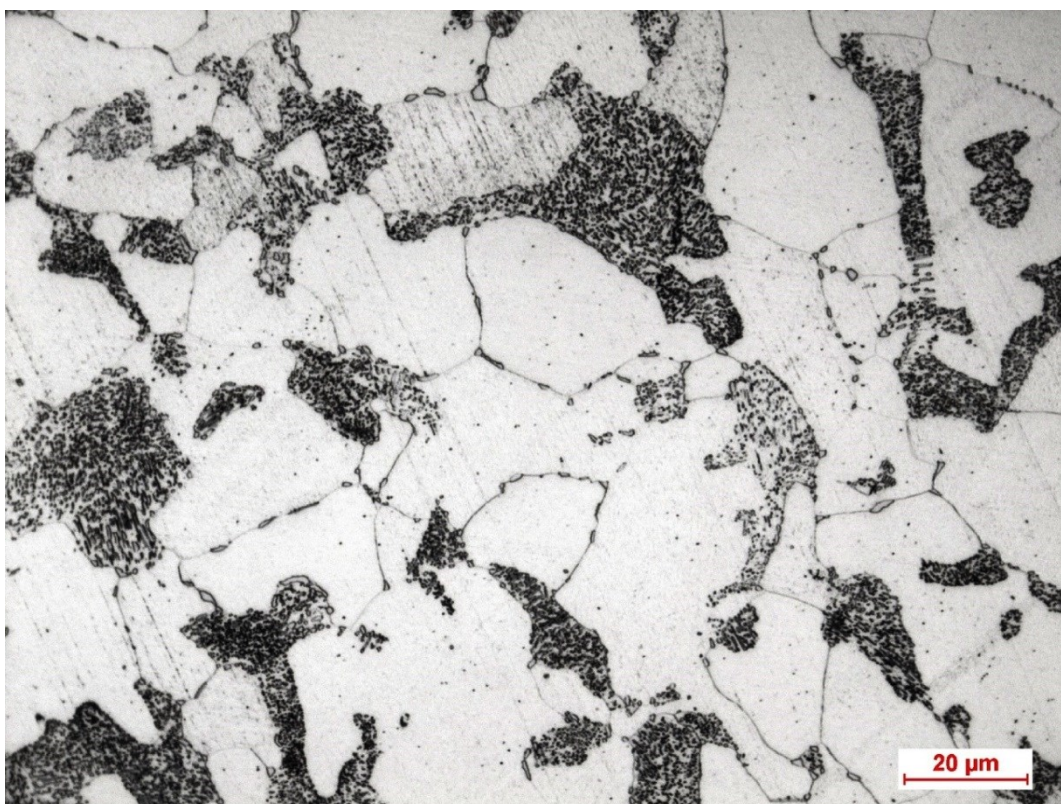
Obr. č.:10 Předmětné deska

3.4.2. Kalírna

Po převozu na kalírnu byla deska, z hlediska dosažení vnitřní jakosti, tepelně zpracována náročnějším režimem po dokování. Což je ochlazování na volném vzduchu do povrchových teplot $550\text{ až }600\text{ }^{\circ}\text{C}$, následovala isotermická výdrž pro úplný ani/izotermický rozpad primárního austenitu při teplotě $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poté bylo ihned přistoupeno k náběvu na normalizační žíhání $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 12\text{ hodin}$, z normalizačních teplot byla deska vychlazována na klidném vzduchu do teplot $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, po dosažení této teploty následovala srovnávací isotermická mezivýdrž na

této teplotě. Poté se přistoupilo k provedení difuzního žíhání pro snížení obsahu vodíku na teplotě 660 °C / 32 hodin. Po ukončení difuzního žíhání byla deska řízeně vychlazována na teplotu okolí s mezivýdrží na teplotě 350 °C.

Po očištění následovala UZ kontrola, při které nebyly zjištěny žádné UZ vady. Rovněž bylo provedeno destruktivní zkoušení s nevyhovujícím závěrem, zde bylo zjištěno, že za velmi nízkými hodnotami KV stojí nevhodná mikrostruktura oceli, kde se uplatnil vliv nízkoteplotní popouštěcí křehkosti při žíhání na teplotě 350 °C, viz mikrostrukturní snímek na obr. 11.



Obr. 11 Mikrostrukturní snímek desky po primárním režimu po dokování

Vzhledem k nevyhovujícím výsledkům destruktivního zkoušení byla deska znovu austenitizovaná, tak aby byly zrušeny následky nízkoteplotní popouštěcí křehkosti. Po jakostní normalizaci 900 °C / 12 hodin a ochlazování na vzduchu s fukary bylo provedeno popouštění na teplotě 560 °C, při kterém byl upálen A a Z konec desky. Po tomto režimu tepelného zpracování byla deska jakostní.

3.4.3. Odběr vzorku pro experimentální účely

Zkušební segment byl odebrán z hlavového odseku desky, lokalizace odběru je dána výkresem, viz obr. 8 a je u všech zbylých desek stejná.

3.5. Hodnocení náchylnosti k vodíkové křehkosti

pomocí tahových zkoušek na předem vodíkováných vzorcích.

Z každého výkovku bylo připraveno celkem 9 zkušebních tyčí pro zkoušku tahem. Tři z nich reprezentovaly výchozí stav výkovků. Další trojice byly elektrolyticky vodíkovány při dvou rozdílných proudových hustotách ve vhodných roztocích, tak došlo k navodíkování vzorků (doba vodíkování předběžně 24 hodin). Poté byla provedena tahová zkouška – mechanické vlastnosti byly porovnány s výchozím stavem, zároveň byly výkovky porovnány mezi sebou. Následně byla provedena metalografická analýza v blízkosti lomové plochy, byla provedena fraktografická analýza lomových ploch. V případě výskytu segregací v blízkosti lomové plochy byla posouzena míra odmišení.

3.6. Test odolnosti vůči HIC v prostředí sulfanu

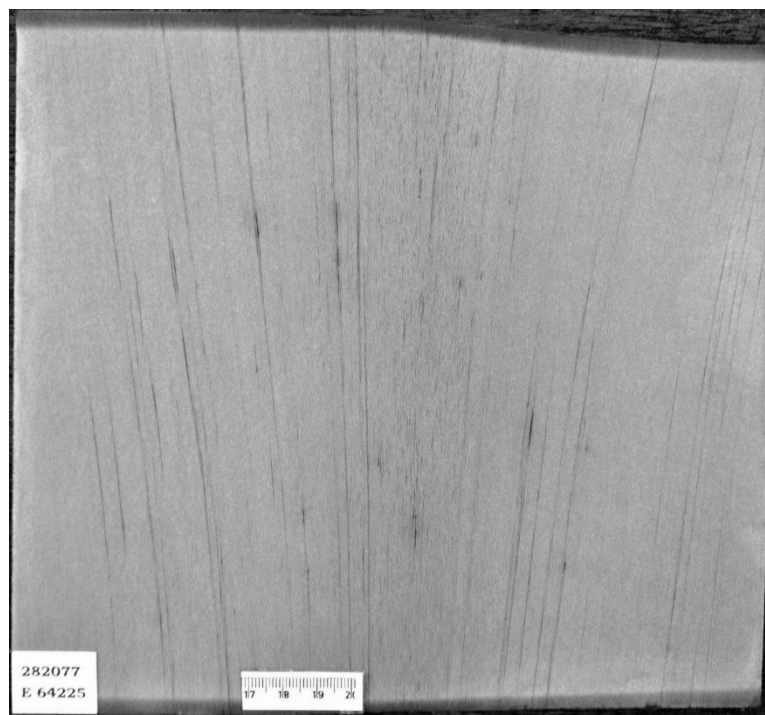
Z každého výkovku byly připraveny 3 vzorky o rozměrech 100x20x20(30) mm, které byly exponovány po dobu 96 hodin ve dvou zkušebních roztocích podle předpisu NACE TM 0284 (v prostředí sulfanu H_2S). Následně bylo provedeno hodnocení imerzním UZ a byl stanoven parametr CAR (crack area ratio - podíl plochy zaujímaný trhlinami). Následně byly vzorky rozřezány v souladu s předpisem NACE TM 0284 a byly připraveny metalografické výbrusy, na nichž byly stanoveny kvantitativní parametry trhlin CLR (crack length ratio); CTR (crack thickness ratio), CSR (crack sensitivity ratio). Tyto parametry (CAR, CLR, CTR, CSR) by měly umožnit posoudit rozdíl v náchylnosti k vodíkové křehkosti bez působení napětí pro oba výkovky. Následně byly posouzeny lokální chemické složení v blízkosti trhlin, tj. míra segregací a dále bylo provedeno dolomení některých trhlin, tak aby na nich bylo možné identifikovat možné iniciátory porušení, např. sulfidické vměstky.

3.7. Výsledky experimentálních prací

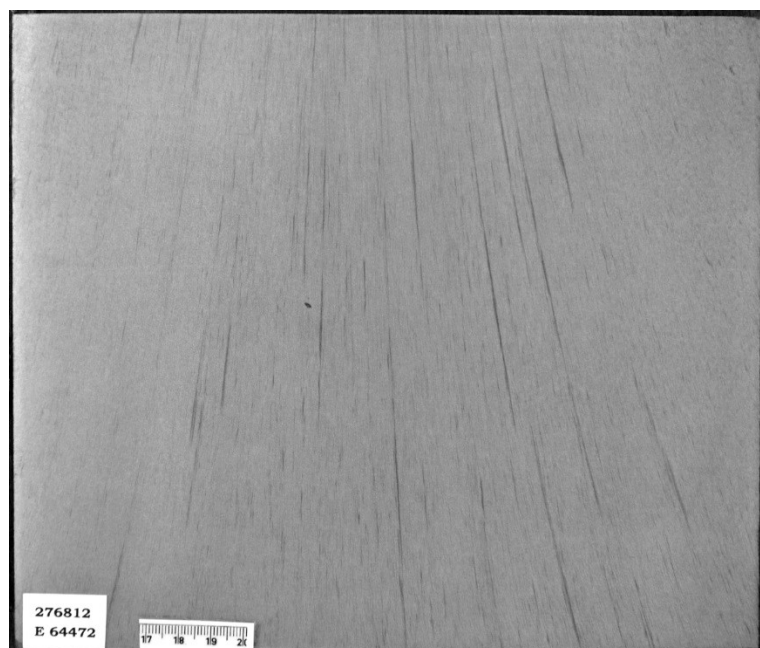
Dodané části výkovků byly pro zjednodušení označeny při experimentálním hodnocení následovně:

Tavba E64225 (zmetek)	25
Tavba E64472	72
Tavba E64380	80

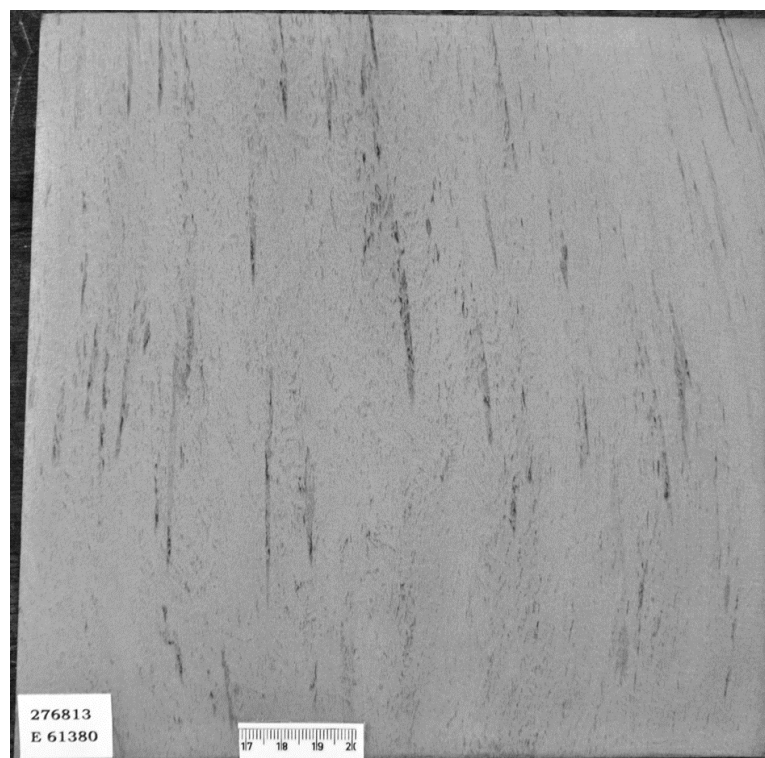
Nejprve byly na řezech dodaných kusů připraveny makrolepty. Ty jsou dokumentovány na obr. 12-14. Na makroleptech je patrné, že u taveb 25 a 72 byly oblasti patrných segregací poměrně úzké, zatím co u tavby 80 byly oblasti pozorovaných segregací mnohem širší. Jiné významnější rozdíly mezi jednotlivými tavbami pozorovány nebyly.



Obr. 12 Makrolept tavby 25



Obr. 13 Makrolept tavby 72



Obr. 14 Makrolept tavby 80

3.8. Testy odolnosti vůči vodíkové křehkosti dle NACE TM 0284

Pro testy odolnosti ocelí vůči HIC byly odebrány standardní vzorky, v souladu s předpisem NACE TM 0284, o rozměrech 100x25x20 mm v podélném směru. Před vlastní expozicí v prostředí sulfanu byly vzorky podrobeny UZ kontrole, aby se zjistilo, zda v nich nejsou přítomny trhliny. Přítomnost trhlín byla potvrzena u dvou vzorků tavby 25, výsledky jsou uvedeny souhrnně v tabulce 7. Podíl trhlín v tavbě 25 ve výchozím stavu odpovídá hodnotě označené jako CAR_{vých}. Následovala standardní expozice ve zkušebním roztoku A (podle NACE TM 0284). Po expozici byly určeny parametry CAR, CLR, CSR a CTR. V tabulce 7 jsou uvedeny hodnoty parametru CAR po expozici – označeno jako CAR_{exp} a maximální a střední podíl délky trhlín CLR po expozici (CLR_{max} a CLR_{stř}). V tabulce 5 je dále uveden parametr Δ CAR, který představuje rozdíl mezi plošným podílem trhlín po expozici a ve výchozím stavu (důležitý pouze pro tavbu 25).

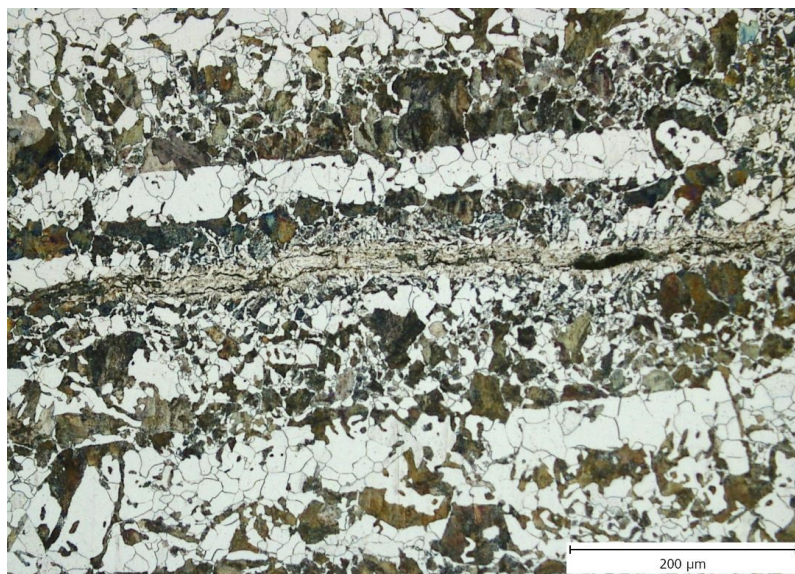
Tabulka 7 Vyhodnocení odolnosti ocelí vůči HIC

Označení vzorku	CAR _{vých} (%)	CAR _{exp} (%)	ΔCAR (%)	CLR _{max} (%)	CLR _{stř} (%)
25-1-1	8,56	17,7	9,14	49,3	34,3
25-1-2	16,16	42,74	26,58	59,7	46,6
25-1-3	2,72	2,72	0	23,9	14,2
průměr 25	9,1	21,1	11,9		31,7
72-1-1	0	37,23	37,23	71,6	58,8
72-1-2	0	34,73	34,73	49,3	48,7
72-1-3	0	0,03	0,03	4,5	1,5
průměr 72		24,0	24,0		36,3
80-1-1	0	18,95	18,95	43,3	34,0
80-1-2	0	12,68	12,68	37	26,9
80-1-3	0	10,82	10,82	34,3	26,6
průměr 80		14,2	14,2		29,2

Z hodnot uvedených v tabulce vyplývá, že vezmeme-li v úvahu hodnoty parametru CAR_{exp}, vychází tavby 25 a 72 jako podobně odolné vůči HIC, odolnost tavby 80 se jeví jako mírně vyšší. Podíl trhlin vzniklých při vlastní expozici byl u tavby 25 ve skutečnosti nejnižší (ΔCAR=11,9%). Nelze však vyloučit, že kdyby v daných oblastech vzorků před expozicí trhliny nebyly, mohly by tam v průběhu expozice vzniknout.

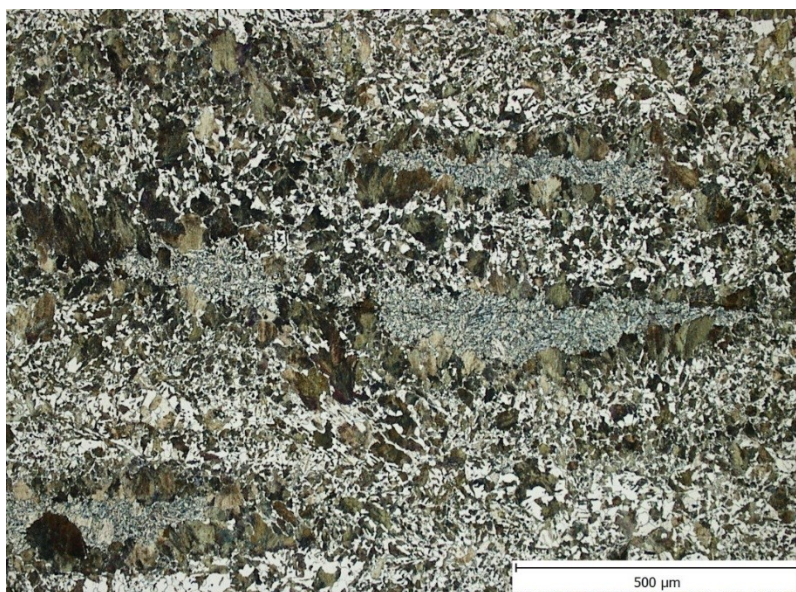
Na základě výsledků HIC testů byly odebrány metalografické vzorky, a to z míst výskytu největšího podílu trhlin, daného parametry CLR, event. s uvažováním dalších parametrů. U tavby 25 byly vzorky odebrány z místa výskytu největšího podílu trhlin už před vlastní expozicí.

Mikrostruktura vzorků tavby 25 z míst s největším výskytem trhlin je dokumentována na obr. 15. Mikrostruktura je řádkovitá feriticko-perlitická. S výjimkou oblastí, kde jsou trhliny, nebyl v segregačních pásích pozorován výskyt zákalných složek. V těsné blízkosti trhlin byl pozorován výskyt poměrně úzkých pásů bainitu.



Obr. 15 Trhlina ve vzorku tavby 25 po testu HIC

Mikrostruktura vzorků tavby 72 je dokumentována na obr. 16. Trhliny, které se na vzorku nacházely, byly velmi jemné, vlasové. Vlastní mikrostruktura byla rovněž řádkovitá feriticko-perlitická s poměrně častou přítomností bainitu v segregčních páslech. Řádky ve struktuře byly širší ve srovnání s tavbou 25. Trhliny, které se ve vzorcích nacházely, procházely přednostně bainitem, ale částečně zasahovaly i do oblasti feriticko-perlitické struktury.



Obr. 16 Mikrostruktura a výskyt trhlín v tavbě 72

Tavba 80 měla mikrostrukturu rovněž řádkovitou feriticko-perlitickou, řádky byly ze všech taveb nejméně výrazné, zato se zde nejčastěji vyskytovaly segregace se zákalnými složkami obr. 17. Oblasti segregací byly poměrně široké. Přítomné trhliny procházely téměř výhradně

segregacemi, v nichž se vyskytoval kromě bainitu i martenzit. V oblastech segregací a výskytu trhlín byla někdy pozorována nahromadění vměstků typu $Ti(C,N)$ a MnS .



Obr. 17 Mikrostruktura a výskyt trhlín v tavbě 80

V oblastech segregací a výskytu trhlín a mimo tyto oblasti bylo dále provedeno měření mikrotvrdosti HV 0,3 pomocí poloautomatického mikrotvrdoměru LECO 2000. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 8.

Tabulka 8 Mikrotvrdosti HV0,3 v oblastech segregací a mimo ně

Označení tavby / vzorku	Mikrotvrdost HV 0,3	
	Oblast segregací	Mimo segregace
25	274, 271, 275; 268, 290, 285	169, 171 199, 195
průměr	277	184
poměr	1,5	
72	350, 347, 330; 220, 208, 208	244, 224; 175, 147
průměr	277	198
poměr	1,4	
80	298, 296, 331; 318, 331, 319; 314, 320, 315	189, 188; 233, 230; 232, 226
průměr	316	216
poměr	1,5	

Z výsledků uvedených v tabulce 8 vyplývá, že mikrotvrdost v segregacích i mimo ně je v zásadě srovnatelná u taveb 25 a 72, zatímco u tavby 80 jsou hodnoty mikrotvrdosti vyšší, a to jak pro oblast segregací, tak mimo tyto oblasti.

Na shodných vzorcích byla dále provedena lokální mikroanalýza chemického složení v těsné blízkosti trhlin v oblastech segregací a mimo ně za použití řádkovací elektronové mikroskopie. V oblastech segregací byl zjištěn zvýšený obsah manganu, křemíku a také chromu.

V následující tabulce 9 je provedeno srovnání výsledků lokální mikroanalýzy chemického složení v oblastech segregací (s výskytem trhlin) a mimo ně pro všechny tři tavby.

Tabulka 9 Srovnání výsledků lokální mikroanalýzy chemického složení u všech tří taveb

Označení tavby	místo, resp. význam	Si (hm. %)	Cr (hm. %)	Mn (hm. %)
25	segregace	0,99	0,16	2,24
	mimo segregaci	0,74	0,14	1,42
	poměr seg/mimo	1,34	1,14	1,57
72	segregace	0,39	0,22	2,46
	mimo segregaci	0,23	0,17	1,66
	poměr seg/mimo	1,70	1,29	1,48
80	segregace	1,11	0,29	2,85
	mimo segregaci	0,74	0,18	1,60
	poměr seg/mimo	1,50	1,61	1,78

Ze srovnání vyplývá, že v případě Mn byl jeho nejvyšší obsah v segregacích zaznamenán v tavbě 80, zatímco v tavbě 25 byl jeho obsah nejnižší (to do jisté míry odpovídá nominálnímu obsahu Mn v jednotlivých tavnách). V případě Si byl nejvyšší obsah v segregacích opět v tavbě 80 a nejnižší v tavbě 72 (tavba 72 je tavnou s nižším obsahem Si v porovnání s tavnami 25 a 80). V případě Cr je trend shodný s Mn, tzn. nejvyšší obsah Cr v segregacích je v tavbě 80, nejnižší v tavbě 25. V případě Cr je však třeba vzít v úvahu, že s ohledem na jeho nízký obsah je stanovení zatíženo větší nejistotou výsledku.

3.9. Závěry plynoucí z testů odolnosti ocelí vůči HIC

Provedené experimentální práce neprokázaly, že by tavba 25 vykazovala sníženou odolnost vůči HIC oproti dvěma dalším hodnoceným tavnám, ani další stanovené charakteristiky neukazují, proč by tato tavba měla mít nižší odolnost vůči vzniku trhlin ve vycezeninách v průběhu výroby výkovků. Při testech HIC vzniká přednostně shodný druh trhlin, jaké jsou

pozorovány ve výrobě, tzn. trhliny ve vycezeninách, jinak řečeno trhliny v segregáčních pásech. Testy odolnosti ocelí vůči HIC ukázaly, že tavba 25 má minimálně shodnou odolnost vůči HIC jako tavba 72, a to i se započtením trhlín, které byly ve vzorcích před vlastní expozicí.

Ani další hodnocené parametry neukázaly, že by tavba 25 měla mít sníženou odolnost vůči vzniku trhlín ve vycezeninách. Z pohledu mikrostruktury má nejnižší podíl základních složek v segregacích, její mikrotvrdość v oblastech segregací je shodná s tavbou 72 a nižší než u tavby 80 (viz tab. 4). Pokud jde o úroveň odmíšení Mn, Si a Cr, vykazuje tavba 25 nejnižší maximální hodnoty Mn a Cr v segregacích, v případě Si je u tavby 25 obsah Si v segregacích nižší než u tavby 80 s podobným nominálním obsahem Si. Poměr obsahu Mn, Si a Cr v oblastech segregací a mimo ně je u tavby 25 nejnižší pro všechny tři uvedené prvky (viz tab 9).

3.10. Testy náchylnosti k vodíkové křehkosti pomocí tahových zkoušek na předem vodíkováných vzorcích

Pro tuto část experimentálních prací byly z dodaných kusů výkovků vyrobeny zkušební tyče o počátečním průměru 8 mm a počáteční měřené délce 40 mm, a to v podélném směru vzhledem k výkovku. Průměr zkušebních tyčí byl zvolen tak, aby byl předpoklad, že v průběhu dvacetičtyřhodinového vodíkování bude vodík moci difundovat celým průřezem zkušebních tyčí. I při uvažování relativně nízké hodnoty koeficientu difúze vodíku v oceli na úrovni cca $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, by měl vodík za 24 hodin difundovat cca na vzdálenost 5-6 mm.

Zkoušky tahem byly provedeny ve výchozím stavu a po dvou různých režimech elektrolytického vodíkování. První vodíkování probíhalo v 0,05 M roztoku H_2SO_4 po dobu 24 hodin při proudové hustotě $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Jak bude uvedeno dále, toto vodíkování nevedlo k vyvolání vodíkové křehkosti ani u jedné z hodnocených taveb, a tak byly parametry vodíkování ve druhém případě změněny. Druhé vodíkování bylo provedeno v 0,05 M roztoku H_2SO_4 , do něhož byl přidán KSCN v množství $1 \text{ g}/\text{l}$ roztoku. KSCN působí jako tzv. vodíkový „jed“ a má zvýšit množství vodíku, jež při vodíkování pronikne do vzorku. Druhé vodíkování probíhalo rovněž po dobu 24 hodin, ale při vyšší proudové hustotě $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Při elektrolytickém vodíkování je vzorek vždy zapojen jako katoda, anodou byly poplatinovaná titanová síťka.

Při všech zkouškách byla použita rychlost pohybu příčníku $0,5 \text{ mm}/\text{min}$.

Výsledky získané tahovou zkouškou jsou pro jednotlivé tavby uvedeny v tabulce 10. Index vodíkového zkřehnutí byl vypočten z kontrakce, a to následovně:

$$F = \frac{Z_0 - Z_H}{Z_0} \cdot 100(\%)$$

kde Z_0 je kontrakce ve výchozím stavu a Z_H je kontrakce odpovídající stavu po elektrolytickém vodíkování.

Tabulka 10 Mechanické vlastnosti získané tahovou zkouškou ve výchozím stavu i po elektrolytickém vodíkování

Označení	Stav	R_e (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)	F (%)
Tavba 25	výchozí	354	573	23,5	68,1	
	1.vodíkování	352	568	23,0	67,9	~0
	2.vodíkování	363	560	20,5	48,5	~29
Tavba 72	výchozí	368	611	22,5	70,3	
	1.vodíkování	352	599	19,9	71,0	~0
	2.vodíkování	394	608	17,1	49,0	~30
Tavba 80	výchozí	368	660	19,9	67,4	
	1.vodíkování	361	640	20,0	67,8	~0
	2.vodíkování	386	653	18,2	42,0	~38

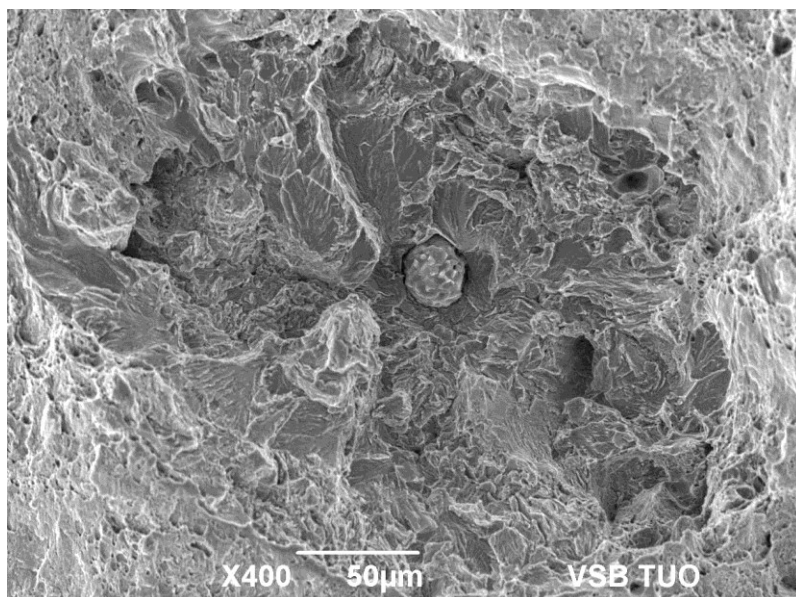
Jak už bylo uvedeno, první vodíkování nevedlo k vyvolání vodíkové křehkosti ani u jedné z taveb. Druhé vodíkování, při němž byl použit KSCN a které proběhlo při vyšší proudové hustotě, již vedlo k vyvolání vodíkové křehkosti u všech taveb, přičemž jeho míra, vyjádřená indexem vodíkového zkřehnutí F , byla v zásadě shodná u taveb 25 a 72 (29, resp. 30 %) a poněkud vyšší u tavby 80 (38 %).

Na lomových plochách byl následně proveden fraktografický rozbor, z druhé poloviny lomu byly připraveny metalografické výbrusy procházející cca středem průřezu zkušebních tyčí.

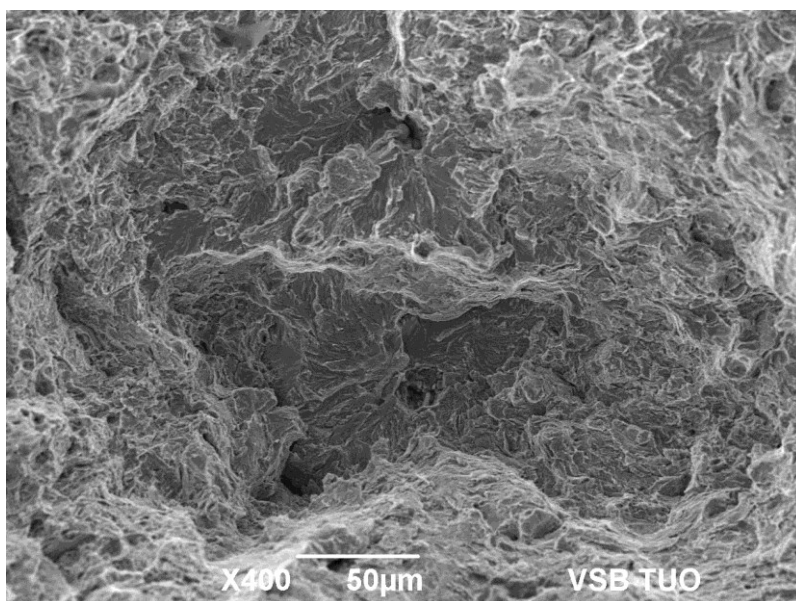
Z fraktografického pohledu se vzorky jednotlivých taveb ve výchozím pohledu nijak významně neodlišovaly. U všech taveb byl ve výchozím stavu pozorován tvárný lom s jamkovou morfologií s určitým podílem sekundárních trhlin. Z makroskopického hlediska byl na obvodu lomové plochy pozorován smykový lom.

Po 2. vodíkování byl jako hlavní projev vodíkové křehkosti pozorován u všech taveb výskyt rybích ok, tj. oblastí kvazištěpného lomu iniciovaných přítomností nekovových inkluzí, které působily jako pasti pro vodík. Nejvyšší četnost výskytu rybích ok byla pozorována u tavby 25,

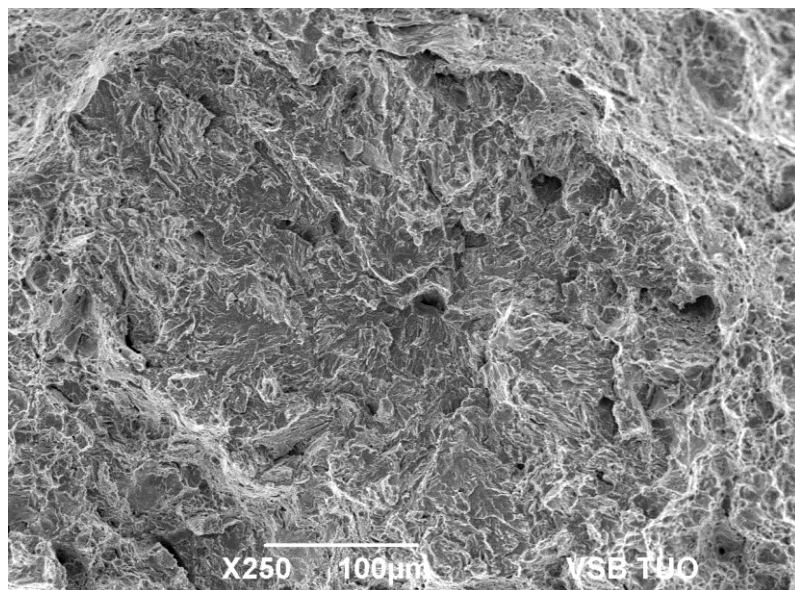
nejnižší pak u tavby 72. Rybí oka iniciovala u všech taveb téměř výhradně na oxidických inkluzích. Dokumentace rybích ok je na obr. 18 - 20. Zbylá část lomových ploch opět odpovídala tvárnému lomu s jamkovou morfologií, přičemž lom měl částečně smykový charakter.



Obr. 18 Příklad rybího oka v tavbě 25

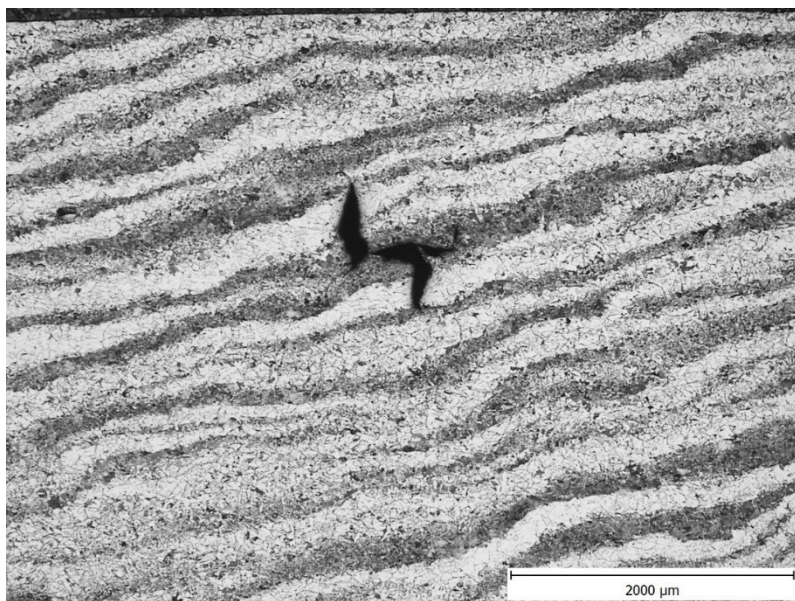


Obr. 19 Příklad rybích ok v tavbě 72

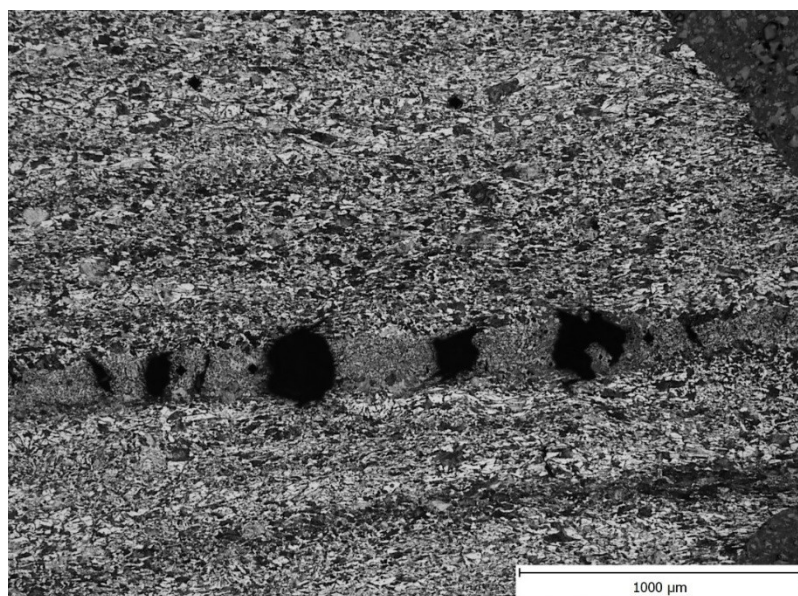


Obr. 20 Příklad rybího oka v tavbě 80

Metalografickým rozbořem byla prokázána přítomnost malého podílu vad v těle tahové zkoušky u taveb 25 a 72. U tavby 25 byly nalezeny dvě vady (obr. 21), vlastní mikrostruktura vzorku byla řádkovitá feriticko-perlitická, bez výskytu zákalných složek. U tavby 72 bylo pozorováno několik větších vad ve výrazném segregačním pásu s bainitickou strukturou (obr. 22). Mikrostruktura byla shodná s mikrostrukturou pozorovanou u testů odolnosti vůči HIC, tzn. jednalo se o řádkovitou feriticko-perlitickou strukturu s výskytem bainitu v segregačních páslech. U vzorku tavby 80 nebyly v těle zkoušky nalezeny žádné vady. Mikrostruktura je shodná s tou, která byla popsána u testů odolnosti vůči HIC.



Obr. 21 Vady v těle zkušební tyče po tahové zkoušce – tavba 25



Obr. 22 Vady v těle zkušební tyče po tahové zkoušce – tavba 72

Následně byla provedena analýza lokálního chemického složení v místech vad a mimo ně, u tavby 80 byly místo oblastí vad hodnoceny nejvýraznější segregace se zákalnou strukturou. Shrnutí je pak uvedeno v tabulce 11.

Tabulka 11 Srovnání výsledků lokální mikroanalýzy chemického složení v těle zkušebních tyčí tahové zkoušky u všech tří taveb

Označení tavby	místo, resp. význam	Si (hm. %)	Cr (hm. %)	Mn (hm. %)
25	segregace	0,82	0,13	1,82
	mimo segregaci	0,69	0,12	1,28
	poměr seg/mimo	1,18	1,08	1,42
72	segregace	0,41	0,23	2,39
	mimo segregaci	0,30	0,15	1,49
	poměr seg/mimo	1,37	1,53	1,60
80	segregace	0,95	0,25	2,35
	mimo segregaci	0,71	0,18	1,53
	poměr seg/mimo	1,34	1,36	1,54

Z výsledků uvedených v tabulkách 11 vyplývají závěry podobné těm, které byly uvedeny u testů odolnosti vůči HIC. V segregacích v místech vad tavby 25 bylo odmísení všech ledovaných prvků nejnižší, v obou dalších taveb byla úroveň odmísení vyšší u tavby 72 se projevil nižší obsah Si.

3.11. Dílčí závěry z testů k vodíkové křehkosti pomocí tahových zkoušek

Ani tahové zkoušky na předem vodíkováných vzorcích neprokázaly u tavby 25 zvýšenou náchylnost k vodíkové křehkosti. U všech tří taveb se vodíkovou křehkost podařilo vyvolat až při vyšších parametrech vodíkování. Míra náchylnosti k vodíkové křehkosti vyjádřená indexem F byla téměř shodná u taveb 25 a 72 a jen mírně vyšší u tavby 80. Ani další hodnocené charakteristiky (charakter lomové plochy, mikrostruktura, lokální analýza chemického složení) neprokázaly, že by tavba 25 byla horší ve srovnání se dvěma dalšími tavnami. U tavby 25 byl jen mírně vyšší výskyt rybích ok na lomových plochách. Vzhledem k tomu, že rybí oka vznikala téměř výhradně na oxidických inkluzích, které se obecně nevyskytují v segregacích, není toto zjištění relevantní z pohledu řešeného problému. Naproti tomu, pokud jde o lokální chemické složení oblastí nejvýraznějších segregací, potvrdil se stejný trend, který byl pozorován u zkoušek odolnosti vůči HIC, tj. že míra odmíšení byla u tavby 25 nejmenší.

4. Závěry a doporučení

V rámci řešení byla studována odolnost tří taveb oceli S355J2G3 vůči vodíkové křehkosti. Hlavním cílem řešení bylo zjistit, jaký byl důvod rozvoje vodíkové křehkosti v průběhu výroby u výkovku z tavby E64225. Pro srovnání byly použity další dva výkovky z oceli shodné jakosti, a to výkovek z tavby E64380 a výkovek z tavby E64472. Tavba E64472 měla oproti dvěma zbývajícím tavnám nižší obsah křemíku. Z podkladů vyplynulo, že u každé tavby byl určitý rozdíl v technologickém postupu výroby oceli, kování a tepelného zpracování. U taveb E64225 a E64472 byl po dokování použit režim označený jako T2H, u tavby E64380 byl použit režim T3, který obsahoval navíc normalizační žíhání při teplotě 900°C s výdrží 12 hodin. Tavby E64225 a E64472 se mezi sebou lišily mj. dobou prodlevy mezi tepelným zpracováním po dokování a tepelným zpracováním na jakost, tato prodleva činila u tavby E64225 5 dnů, zatímco u tavby E64472 byla doba prodlevy 21 dnů.

Pro posouzení náchylnosti jednotlivých taveb oceli S355J2G3 k vodíkové křehkosti byly využity dvě metody: testy odolnosti vůči vodíkem indukovanému praskání (HIC), kdy lze stanovit kvantitativní parametry popisující odolnost vůči vodíkové křehkosti (CAR, CLR atd.) a testy s využitím tahových zkoušek na předem vodíkováných vzorcích, kdy je základním parametrem tzv. index vodíkového zkřehnutí F. Velkou výhodou prvního typu testu je, že vyvolává zcela shodný typ trhlin, jaké jsou pozorovány při výrobě, tzn. trhliny ve vycezeninách (v segregáčních pásích). U všech taveb byla po výše uvedených testech provedena podrobná mikrostrukturní analýza, včetně posouzení lokálního chemického složení v segregacích a mimo ně, posouzení mikrotvrdosti apod.

Žádné provedené testy ani následné analýzy nepodporují domněnku, že ocel S355J2G3 tavby E64225 by měla mít oproti dvěma dalším tavnám sníženou odolnost vůči vodíkové křehkosti. Při testech odolnosti vůči vodíkem indukovanému praskání HIC byla odolnost všech tří taveb srovnatelná, resp. v zásadě shodná u taveb E64225 a E64472 a mírně lepší u tavby E64380 při uvažování parametru CAR jako rozhodujícího. Rovněž při testech s využitím tahových zkoušek na předem vodíkováných vzorcích byla odolnost vůči vodíkové křehkosti popsána indexem F v zásadě shodná u taveb E64225 a E64472 a mírně horší u tavby E64380. Všechny následné analýzy pak ukázaly, že tavba E64225 má ze všech tří taveb nejlepší charakteristiky z pohledu obecně uznávaného posuzování odolnosti ocelí vůči vodíkové křehkosti. V tavně E64225 byla nejmenší míra obohacení segregáčních pásů o substituční prvky (Mn, Si, Cr), v segregáčních pásích této oceli byl také nejnižší výskyt zákalných složek (bainitu, martenzitu) a rovněž mikrotvrdost segregáčních pásů byla u této tavby nejnižší.

V podkladech byl uveden u všech tří taveb velmi nízký obsah vodíku měřený v kapalném stavu, na úrovni (0,8 až 0,95 hm. ppm). Při takto nízkém obsahu vodíku by měl být rozvoj vodíkové křehkosti v oceli uvedené jakosti téměř vyloučen. Pokud k rozvoji vodíkové křehkosti v průběhu výroby u tavby E64225 došlo a u dvou dalších taveb shodné jakosti nedošlo, mělo by to znamenat, že reálný obsah vodíku v oceli této tavby byl v pevném stavu vyšší, tzn. velmi pravděpodobně muselo dojít ještě v kapalném stavu ze zvýšení obsahu vodíku v oceli. Jako kritická se z tohoto pohledu jeví ochrana litého proudu při odlévání oceli, kdy obsah vodíku v oceli může stoupat, a to i významně. Na základě výsledků získaných v rámci řešení lze tedy zadavateli doporučit věnovat zvýšenou pozornost zejména této etapě výroby.

5. Použitá literatura

- [1] Odolnost vůči vodíkové křehkosti Jaroslav Sojka ISBN 978-80-248-1648-7
- [2] Croudeuse L. *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanisme*, Eds. D. Desjardins, R. Oltra, Editions de Physique, Paříž, Francie, 1992, s. 397
- [3] Brass A. M., Chene J. *Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanisme*, Eds. D. Desjardins, R. Oltra, Editions de Physique, Paříž, Francie, 1992, s. 159
- [4] Devanathan M. A. V., Stachurski, Z. Proc. Royal Soc., A270, 1962, s. 90.
- [5] Oriani R. A., Acta Metal., 18, 1970, s. 147.
- [6] Pressouyre G. M. Metal. Trans., 10A, 1979, s. 1571.
- [7] Blondeau R. *Le livre de l'acier*, Eds. G. Béranger, G. Henry, G. Sanz, Lavoisier, Paříž, Francie, 1994, s. 407.
- [8] Oriani R. A. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, Eds. Gibala R., Hehemann R. F., Metals Park, Ohio, USA, 1984, s. 43.
- [9] Pressouyre G. M., Dollet J., Vieillard-Baron B. *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 1982, č. 4, 5, s. 161, 217.
- [10] Bastien P., Azou, P. *Compte Rendu Ac. Sc. Fr.*, 232, 1951, s. 69.
- [11] Stroh A N. *Adv. Phys.*, 6, 1957, s. 418.
- [12] Galland J. *Absorption de l'hydrogène dans les aciers: Pénétration cathodique et conséquences mécaniques*. Dizertační práce k získání hodnosti doktora věd, Université Paris VI, Francie, 1968, 160 s.
- [13] Beachem C. D. *Metal. Trans.*, 3, 1972, s. 437.
- [14] Lynch S. P. *Acta Met.*, 36, 1988, s. 2639.
- [15] Magnin T. *Acta Mater.*, 44, 1996, s. 1457.
- [16] Hanninen H. E., Lee T. C., Robertson I. M., Birnbaum H. K. *J. Mat. Eng. Perf.*, 2, 1993, s. 807.
- [17] Brouwer R. C. *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, 56, 1993, s. 133.
- [18] Bulloch J. H. *Theoretical and Applied Fracture Mech.*, 21, 1994, s. 143.

[19] Hyspecká L., Mazanec K. *Vodíková křehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*. Studie ČSAV, č. 5, Academia Praha, 1978, 154 s.